

SÉRIE E

N° D'ORDRE : 109

N° d'enregistrement au C.N.R.S.

A. O. - 3249

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Pierre MOREL

Licencié ès-Sciences

Ingénieur - Chimiste - E.N.S.C.C.

INTERACTIONS SOLUTÉS-SOLVANTS
DANS LES MÉLANGES HYDROORGANIQUES RICHES EN EAU

Soutenue le 4 Juillet 1969, devant la commission d'examen

M. J. SAUREL

Président

Mlle M.-L. DONDON

M. A. VIALARD

M. R. SCHAAL

} *Membres du Jury*

SÉRIE E

N° D'ORDRE : 109

N° d'enregistrement au C.N.R.S.

A. O. - 3249

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Pierre MOREL

Licencié ès-Sciences

Ingénieur - Chimiste - E.N.S.C.C.

INTERACTIONS SOLUTÉS-SOLVANTS
DANS LES MÉLANGES HYDROORGANIQUEUX RICHES EN EAU

Soutenue le 4 Juillet 1969, devant la commission d'examen

M. J. SAUREL

Président

Mlle M.-L. DONDON

M. A. VIALARD

M. R. SCHAAL

} *Membres du Jury*

104

THÈSE

PRÉSENTÉE

À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

PAR

LE GÉNÉRAL DE DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

ET

JEAN-LOUIS MOULI

DOCTEUR EN SCIENCES

ET EN LITTÉRATURE



RECEVUE LE 20 JUIN 1904

PAR LES MÉMRES HYDROGRAPHIQUES MOULI ET MOULI

CLERMONT-FERRAND, 1904

1904

1904

1904

1904

1904

T H E S E

- - - - -

INTERACTIONS SOLUTES - SOLVANTS DANS LES MELANGES HYDROORGANIQUES RICHES EN EAU

J.P. MOREL

E R R A T A

p 58 : au lieu de K^s (AgCl)

$$\text{lire } K_D^s (\text{AgCl}) = s_a (\text{Ag}^+) \cdot s_a (\text{Cl}^-)$$

Courbes

p I3 bis : La courbe eau-DMSO qui n'apparaît pas est très proche de la courbe 4 ; elle se situe entre celle-ci et le chiffre 3.

p 62 bis : en ordonnée lire $g_t (\text{Ag}^+) - g_t (\text{H}^+)$ au lieu de $\log \frac{g_t (\text{Ag}^+)}{g_t (\text{H}^+)}$

p 67 bis : en légende, lire $-g_t^c (\text{AH})$ au lieu de $-\log g_t^c (\text{AH})$

p 69 bis : en ordonnée, lire $\delta_R g_t^c (\varphi\text{-COO}^-)$ au lieu de $\delta_R \log g_t^c (\varphi\text{-COO}^-)$

UNIVERSITE DE CLERMONT

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M.SAUREL Jean
1er Assesseur : M. KOHLMULLER Robert
2ème Assesseur : M.RAOULT Gaston

PROFESSEURS

M. RAMBAUD René	Chimie	T
M. BLANC Eugène	Mathématiques Pures	T
M. ROQUES Maurice	Géologie	T
M. LAPADU-HARGUES Pierre	Minéralogie	T
M. LUTZ Hubert	Biologie Animale	T
M. RAOULT Gaston	Physique	T
M. CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale	T
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie	T.P.
M. AVAN Jean-Louis	Physique Expérimentale	T
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques Pures	T
Mle BERTHET Ginette	Physique	T.P.
M. LOISEAU Jean	Botanique	T
M. COMBE René	Physique	T.P.
M. DE PUYTORAC Pierre	Zoologie	T
Mme AVAN Madeleine	Physique	T.P.
Mle DONDON Marie-Louise	Chimie Physique	T.P.
M. DELOST Paul	Physiologie Animale	T.P.
M. SAUREL Jean	Physique	T.P.
M. VIALIARD André	Chimie	T.P.
M. KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale	T
M. GUILLIAUME Marcel	Algèbre	T
M. COMBE Jean	Physique	T
M. HENNEQUIN Paul	Mathématiques Appliquées	T
M. L'HERITIER Philippe	Génétique	T
M. VESSIERE Roger	Chimie Organique	T

PROFESSEUR ASSOCIE

M. ROCOS Pantelis Mathématiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M. BAILLAUD Lucien	Botanique
M. BATHIER Marcel	Physique
M ^{le} DUCHER Suzanne	Chimie
M. FALGAS Maurice	Mathématiques Pures
M. ROCHE Jean	Physique (I.U.T.)
M. MARTINET Pierre	Chimie
M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M. CAPESTAN Michel	Chimie
M. LENOIR Marcel	Mathématiques Pures
M. THOMAS Jean	Physique
M. BERNARD Maurice	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M. ISABELLE Didier	Physique
M. CAUBERE Paul	Chimie
M. SOULAGE René	Géophysique générale
M. DUFAURE Jean-Pierre	Zoologie
M. BADRIKIAN Albert	Mathématiques Appliquées
M. COURDUROUX Jean-Claude	Botanique
M. ARIBAUD François	Mathématiques Pures
M. GRAIN Jean	Zoologie
M ^{me} BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques Pures
M. JEAN Claude	Physiologie Animale
M. MIGNOT Jean-Pierre	Zoologie
M. VELLEY G.	Psycho-physiologie
M. COUSSEINS Jean-Claude	Chimie
M. LEMAIRE Jacques	Chimie
M. LEVY	Génie électrique (I.U.T.)
M. PRORIOI	Génie électrique (I.U.T.)

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. CHADEYRAS Marcel	Mathématiques Pures
M. BOILLAT Guy	Mathématiques Pures
M. LE THANH PHONG	Mathématiques Pures
M. ROCHE Guy	Génie électrique (I.U.T.)
M. SCHMETTERER Léopold	Mathématiques Appliquées

ATTACHEE PRINCIPALE

M^{me} CHOPART Marie-Louise

Mademoiselle M.L. DONDON est à l'origine de l'étude des équilibres en milieux hydroorganiques que nous présentons : un intérêt pour ces problèmes qu'elle a su nous faire partager a déterminé l'orientation de nos recherches avant même que nous ayons le plaisir de travailler au Laboratoire de Chimie Générale qu'elle dirige. Grâce à sa bienveillante attention, ce travail s'est effectué dans les meilleures conditions et nous la prions de trouver ici l'expression de notre profonde gratitude.

Monsieur le Doyen SAUREL nous a fait l'honneur de s'intéresser à cette étude et d'accepter de présider le Jury : nous l'en remercions très vivement.

Notre reconnaissance et nos remerciements vont également à Monsieur le Professeur VIALARD qui participe au Jury après nous avoir prodigué des conseils concernant l'aspect thermodynamique des problèmes évoqués ici.

Monsieur R.SCHAAL, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris qui a eu l'amabilité d'examiner ce travail nous fait de plus l'honneur de participer au Jury : nous le prions d'accepter nos sincères remerciements.

Nous tenons également à remercier tous nos camarades de la Faculté des Sciences avec lesquels nous avons eu, un jour ou l'autre, le plaisir de collaborer, et plus précisément, ceux du Laboratoire de Chimie Générale dont l'attitude dynamique et critique nous fut profitable.

S O M M A I R E

	<u>Pages</u>
NOTATIONS ET VALEURS DES CONSTANTES	1
INTRODUCTION	4
<u>PREMIERE PARTIE</u>	7
INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE	8
I - Structure de l'eau liquide	8
II - Solvants organiques	10
III - Mélanges hydroorganiques et mélanges riches en eau	11
IV - Hydratation des ions	15
MOBILITE DES IONS A DILUTION INFINIE DANS LES MELANGES HYDRO- ORGANQUES	19
I - Théorie	19
II - Etude de KCl dans les mélanges riches en eau	22
III - Etude comparée de KCl, NaCl et NaCH ₃ COO	24
IV - Mobilité anormale du proton en milieu hydroorgani- que	24
GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE TRANSFERT DES IONS ET DES MOLE- CULES ENTRE L'EAU ET LES MELANGES HYDROORGANICIQUES	28
I - Notations	28
II - Rappels thermodynamiques sur les solutions diluées; grandeurs d'équilibre et grandeurs de transfert ...	33
III - Signification thermodynamique des potentiels chi- miques normaux et des grandeurs de transfert	43
IV - Grandeurs de transfert du couple (H ⁺ , Cl ⁻)	54

	<u>Pages</u>
V - Grandeurs de transfert du couple (Ag^+ , Cl^-)	58
VI - Comparaison des grandeurs de transfert de Ag^+ et H^+	60
VII - Dissociation des acides acétique et benzoïque	65
<u>DEUXIEME PARTIE</u>	75
FONDEMENTS THEORIQUES DES DETERMINATIONS EXPERIMENTALES	76
I - Détermination des potentiels normaux de l'électrode AgCl-Ag et des constantes de dissociation de l'acide acétique dans les mélanges hydroorganiques	76
II - Détermination des produits de solubilité du chlorure d'argent et des constantes de dissociation de l'acide benzoïque dans les mélanges hydroorganiques	80
III - Détermination des conductivités équivalentes limites dans les mélanges hydroorganiques	82
IV - Détermination des facteurs de changement de milieu des molécules d'acide benzoïque et d'acide acétique	83
METHODES EXPERIMENTALES - PRODUITS ET APPAREILS DE MESURE ...	85
RESULTATS	90
I - Propriétés des mélanges hydroorganiques à 25°	92
II - Activité de l'eau dans les mélanges hydroorganiques	94
III - Conductivités équivalentes limites de quelques électrolytes dans les mélanges eau-DMSO et de HCl dans les mélanges eau-acétone à 25°	95
IV - Solubilité de l'acétate d'argent et de l'acide benzoïque dans les mélanges eau-DMSO et eau-acétone à 25°	96

	<u>Pages</u>
IV' - Produits de solubilité de l'acétate d'argent dans les mélanges eau-éthanol et eau-acétone à 25°	97
V - Potentiels normaux de l'électrode AgCl-Ag, enthalpies libres normales de transfert et facteurs de changement de milieu du couple (H^+ , Cl^-) à 25° ...	98
VI - Produits de solubilité de AgCl, enthalpies libres normales de transfert et facteurs de changement de milieu du couple (Ag^+ , Cl^-) à 25°	100
VII - Constantes de dissociation des acides acétique et benzoïque et facteurs de changement de milieu à 25°	102
CONCLUSION	104
BIBLIOGRAPHIE	106

TABLE DES COURBES ET FIGURES

	<u>Pages</u>
	<u>Bis</u>
1 - Fraction en volume en fonction de la fraction molaire de l'eau dans les mélanges hydroorganiques	13
2 - Variation du volume molaire avec la fraction molaire des constituants organiques dans les mélanges riches en eau	14
3 - Corrélation entre les coefficients B de viscosité des ions et les temps de séjour des molécules d'eau d'hydratation suivant SAMOILOV	17
4 - Variation du produit de WALDEN de KCl avec la fraction molaire de solvant organique dans les mélanges	22
5 - Variation du produit de WALDEN de KCl avec la fraction en volume de solvant organique dans les mélanges	23
6 - Variations comparées des produits de WALDEN de quelques électrolytes dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde	24
7 - Mobilité anormale du proton en fonction de la fraction en volume de solvant organique dans les mélanges	26
8 - Potentiels normaux de l'électrode Ag-AgCl en fonction de l'inverse de la constante diélectrique des mélanges hydroorganiques	55
9 - Potentiels normaux de l'électrode Ag-AgCl en fonction du logarithme de la fraction en volume d'eau dans les mélanges hydroorganiques	56
10 - Variation de l'enthalpie libre normale de transfert du couple (H^+ , Cl^-) avec la fraction molaire de solvant organique dans les mélanges	57
11 - Produit de solubilité de AgCl en fonction de l'inverse de la constante diélectrique des mélanges hydroorganiques	58
12 - Variation de l'enthalpie libre normale de transfert du couple (Ag^+ , Cl^-) avec la fraction molaire de solvant organique dans les mélanges	59

	<u>Pages</u>
	<u>Bis</u>
13 - Variation de la solvatation relative des ions Ag^+ et H^+ avec la fraction molaire de solvant organique dans les mélanges ...	62
14 - Contribution de la molécule aux variations de la dissociation des acides acétique et benzoïque dans les mélanges eau-acétone et eau-diméthylsulfoxyde	67
15 - Variation de la solvatation relative des anions benzoate et acétate dans les mélanges hydroorganiques	69
16 - Variation de la dissociation relative des acides benzoïque et acétique avec le pourcentage en poids de solvant organique dans les mélanges	72
17 - Variation de la dissociation relative des acides benzoïque et acétique avec la fraction molaire de solvant organique dans les mélanges	72
18 - Corrélation entre les variations de la réfraction molaire des mélanges et de la dissociation relative des acides acétique et benzoïque en milieux eau-acétone et eau-diméthylsulfoxyde	74
19 - Cellules de mesure et montage électrique	85

NOTATIONS ET VALEURS DES CONSTANTES

N	nombre d'Avogadro	$6,023 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$
k	constante de Boltzmann	$1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{deg}^{-1}$
h	constante de Planck	$6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
R	constante des gaz	$8,313 \text{ J} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$
e	charge de l'électron	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
F	Faraday	$96.493 \text{ C} \cdot \text{eq}^{-1}$
ϵ_0	permittivité du vide	$8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1} \text{ (rationalisé)}$

à 25°C soit $T = 298,15^\circ\text{K}$

$$2,303 RT = 5709 \text{ J.mole}^{-1} = 1366 \text{ cal.mole}^{-1}$$

$$k = \frac{2,303 RT}{F} = 0,05916 \text{ V}$$

$$\frac{N e^2}{2 \epsilon_0} = 6,945 \cdot 10^{-5} \text{ J} \cdot \text{m}$$

ϵ_s	permittivité statique (fréquence nulle)
ϵ_∞	permittivité à haute fréquence
D	constante diélectrique $D = \epsilon_s / \epsilon_0$
τ	temps de relaxation
r_i	rayon d'un ion

r_s	rayon de Stockes
r_c	rayon cristallographique d'un ion
D	coefficient de diffusion ou d'autodiffusion
ρ	masse volumique d'une solution (ρ_o pour le solvant)
η	viscosité d'une solution (η_o pour le solvant)
z_+, z_-	charges du cation et de l'anion
v_+, v_-	nombres de cations et d'anions dans un électrolyte
v	coefficient stoechiométrique

Mélanges

w	phase aqueuse
s	phase solvant hydroorganique composé de : X % en poids de composé organique (indice 2) Y % en poids d'eau (indice 1)
M_{XY} ou M_s	masse molaire moyenne du solvant

$$M_{XY} = \frac{100}{X/M_X + Y/M_Y}$$

V_s	volume molaire moyen du solvant
-------	---------------------------------

ϕ	fraction en volume	$\phi_i = \frac{x_i \bar{V}_i}{V_s}$
--------	--------------------	--------------------------------------

Concentrations

$[i]$	concentration de l'espèce i
x	fraction molaire
c	molarité (nombre de moles de soluté par litre de solution)
m	molalité (nombre de moles de soluté par kg de solvant)
Δ	solubilité

Conductibilité

κ	conductivité ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
Λ	conductivité équivalente ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$)
$\lambda_i, \lambda_+, \lambda_-$	conductivité équivalente ionique
$\Lambda^\circ, \lambda^\circ$	grandeurs précédentes à dilution infinie
	conductivités équivalentes limites
u_i, u_+, u_-	mobilités ioniques

Loi de Debye-Hückel

A	constante de la loi limite pour une force ionique
---	---

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

B	coefficient du paramètre de dimension de l'ion
$\bar{a}$	paramètre ajustable assimilable au diamètre de l'ion

Grandeurs thermodynamiques

H	enthalpie
G	enthalpie libre
S	entropie
μ	potentiel chimique à pression et température constantes

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{n_j, T, P}$$

a_i ou (i) activité de l'espèce i

f	facteur d'activité dans l'échelle des fractions molaires	état de référence en solution infiniment diluée
y	idem dans l'échelle molaire	
γ	idem dans l'échelle molale	
+	en exposant	état de référence gaz (fugacité = 1 atm)
o	"	état de référence corps pur liquide ou solide
e	"	état de référence solution infiniment diluée

I N T R O D U C T I O N

Les mélanges d'eau et d'un solvant organique d'usage courant sont largement utilisés comme milieux réactionnels. Les propriétés thermodynamiques des substances électrolytiques ou non en solution dans les plus usuels d'entre eux (eau-méthanol, eau-éthanol, eau-dioxanne) ont fait depuis longtemps l'objet de nombreuses études. Les mesures classiques des variations de la dissociation des acides faibles, des potentiels d'électrodes, des produits de solubilité des sels peu solubles, etc... en fonction de la quantité d'une substance organique ajoutée dans l'eau, conduisent à la détermination des énergies de transfert (enthalpie libre de transfert à température et pression constantes) que l'on peut définir d'une façon très générale de la manière suivante :

$$\Delta G_t^\ominus (P) = \Delta S_G^\ominus (P) - \Delta W_G^\ominus (P)$$

où $\Delta W_G^\ominus$ et $\Delta S_G^\ominus$ sont respectivement les enthalpies libres normales de réaction pour un processus équilibré P dans l'eau et dans le solvant S.

Ces grandeurs, lorsqu'elles intéressent le transfert des ions, ont longtemps été interprétées grâce à des modèles électrostatiques qui donnaient une grande importance à la constante diélectrique du solvant considéré comme un milieu continu. Des arguments se sont accumulés montrant l'insuffisance d'une telle image ; si la permittivité statique d'un milieu peut s'intégrer avec sa signification macroscopique dans la théorie des interactions ioniques de DEBYE-HÜCKEL où il s'agit de décrire les forces s'exerçant à longue distance entre des particules chargées, il n'en est plus de même lorsqu'il

s'agit de calculer les interactions entre ces particules chargées et les molécules qui les solvatent. EIGEN (1) a fait remarquer "que les théories des électrolytes contenaient au moins un paramètre ajustable (distance d'approche minimum, rayon d'hydratation...) dont le choix arbitraire conduisait à une interprétation souvent arbitraire des résultats thermodynamiques... à courte distance, la constante diélectrique ne peut décrire les effets d'interactions spécifiques dont la somme des états devrait remplacer l'intégrale".

Nous nous sommes intéressé aux mélanges d'eau avec l'acétone et le diméthylsulfoxyde ; ces deux solvants que l'on place habituellement dans la famille des dipolaires aprotiques sont bien différents : le premier, d'utilisation courante au laboratoire depuis bien longtemps, n'avait cependant guère été employé pour l'étude des propriétés thermodynamiques des ions ; le second, dont l'accès facile est récent, a des propriétés physico-chimiques qui lui ont conféré un grand succès comme milieu réactionnel, mais ses mélanges avec l'eau n'avaient pratiquement pas été utilisés pour l'étude des équilibres ioniques en solution.

La plupart des résultats expérimentaux auxquels nous nous référons au cours de cet exposé ont déjà été publiés dans plusieurs mémoires : il s'agit de conductivités équivalentes limites d'électrolytes, de potentiels normaux de l'électrode argent-chlorure d'argent, de produits de solubilité du chlorure d'argent et de constantes de dissociation des acides acétique et benzoïque. Nous les présenterons ici en les comparant aux valeurs de ces grandeurs déjà connues dans les milieux mixtes les plus courants. Les mélanges que nous avons étudiés contiennent au plus 80 % en poids de solvant organique et nos comparaisons porteront essentiellement sur les milieux riches en eau ; en insistant sur la structure de l'eau et de ces mélanges et en nous basant sur les modèles d'hydratation de FRANK et WEN, nous espérons donner parfois une interprétation qualitative des phénomènes. Aucune théorie ne permettant un calcul précis des énergies de solvation des ions ou des molécules neutres, l'interprétation des énergies de transfert ne saurait faire l'objet d'une étude théorique sérieuse par nos soins ; nous nous bornerons à indiquer, autant qu'il est possible, dans quelle mesure les interprétations classiques peuvent constituer une approximation valable, et avec quelles précautions elles doivent être utilisées.

Les premières pages de notre exposé seront consacrées à une étude, essentiellement bibliographique, des propriétés thermodynamiques et structurales des différents mélanges hydroorganiques qui nous intéressent ; nous voulons insister par là sur la nécessité d'éclairer toute étude de processus dans divers solvants par l'étude des divers solvants en question.

* * *

P R E M I E R E P A R T I E

- Introduction bibliographique
- Mobilité des ions à dilution infinie dans les mélanges hydroorganiques
- Grandeurs thermodynamiques de transfert des ions et des molécules entre l'eau et les mélanges hydroorganiques

oOo

INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

I - STRUCTURE DE L'EAU LIQUIDE

De nombreux modèles, plus ou moins précis, ont été avancés pour expliquer les propriétés surprenantes de l'eau liquide. Les revues les plus récentes traitant de cette question sont celle très complète de J.L. KAVANAU (L 14) et l'introduction de l'article fondamental de G. NEMETHY et H.A. SCHERAGA (2).

Généralement, on admet que l'eau à la température ordinaire conserve une partie de la structure tétraédrique de la glace, mais avec des liaisons hydrogène plus longues : il s'agit donc d'un liquide associé au sein duquel existent des réseaux tridimensionnels. Les résultats obtenus par l'étude de la diffraction des rayons X, les absorptions infrarouge et Raman, sont en accord avec l'existence d'un ordre élevé à courte distance et la persistance de la basse coordination du tétraèdre observée dans la glace, (nombre de coordination égal à 4,4 - 4,6 avec une distance entre centres de 2,92 Å).

En 1946, SAMOILOV (3) a proposé le premier un modèle interstitiel : la structure de l'eau, au moins à courte distance, était celle, légèrement distordue, de la glace, mais avec occupation des larges cages du réseau (analogue à celui de la tridymite - forme hexagonale de SiO_2) par des molécules d'eau libre. FORSLIND (4) utilise un schéma analogue et explique par l'anharmonicité croissante avec le temps des déformations intermoléculaires le passage de certaines molécules à l'état interstitiel, l'apparition d'une lacune dans le réseau, puis celle d'une dislocation qui permet les déplacements

relatifs dans le flot visqueux avec une faible barrière d'énergie ; les 16 % de molécules libres à 0°C sont cause de l'augmentation de densité à l'état liquide.

Les modèles du type hydrate d'eau (CLAUSSEN, 1951 (5) - PAULING et MARSH, 1952 (6)), sont basés sur l'existence des hydrates de composés non polaires (chlore, gaz rares, méthane, etc...) : des structures polyédrales variées conservent les angles et les distances caractéristiques de la glace, mais forment de plus grandes cavités. PAULING (L 15, p.1) a développé un modèle basé sur des dodécaèdres à faces pentagonales (20 molécules aux sommets et une libre au centre) liés entre eux pour former un réseau cubique : celui-ci conduit à un maximum de liaisons, mais paraît trop rigide (J.D. BERNAL, L 15, p.6) pour un liquide aussi fluide que l'eau. Pour rendre compte plus exactement des propriétés thermodynamiques de l'eau, il faudrait envisager la possibilité, pour les molécules, d'occuper un état intermédiaire (état III) entre l'état I (réseau) et l'état II (interstitiel)(7).

Le modèle le plus largement utilisé actuellement, en particulier pour rendre compte de l'hydratation des molécules ou des ions, est celui proposé par FRANK et WEN (8) : l'image d'édifices formés de molécules d'eau liées par liaisons hydrogène, édifices qui sont sans cesse détruits et réédifiés en engageant d'autres molécules (flickering-cluster) a l'avantage d'une représentation plus dynamique des phénomènes. Ce modèle se fonde sur la nature coopérative de la formation des liaisons hydrogène entre molécules d'eau : la redistribution des charges après formation d'une liaison $\text{H}_2\text{O}-\text{HOH}$ est telle que les autres atomes ont une tendance accrue à en former à leur tour ; cette tendance se manifeste aussi bien chez les atomes d'hydrogène que chez l'atome d'oxygène dont l'hybridation se rapproche d'une forme sp^3 qui facilite l'action de la paire d'électrons libre dans un système de coordination quatre. De cette manière se forment des amas de courte durée de vie (environ 10^{-11} s) séparés par une ou deux couches de molécules d'eau libre ; l'arrangement y est tel que le nombre de liaisons hydrogène soit maximum (la plupart des molécules au sein de l'amas sont quatre fois liées).

Les échanges d'énergie s'effectuent aux frontières par collision avec les molécules libres qui apportent l'énergie nécessaire à la fusion ; au contraire, la formation d'un amas intervient dans une région froide où l'énergie est suffisamment faible. NEMETHY et SCHERAGA (2) ont étudié ce modèle et établi les fonctions de répartition en admettant qu'une molécule d'eau peut occuper cinq niveaux d'énergie : quatre fois liée, trois fois...., libre ; l'énergie E_H correspondant à la rupture d'une liaison hydrogène qui amène H_2O liée à l'état libre et le volume libre sont les paramètres ajustables choisis de telle façon que les résultats calculés pour les grandeurs $F \neq G$ et $U \neq H$ soient les plus proches possible des données expérimentales : les valeurs qui conviennent sont raisonnables :

$$E_H = 1,32 \text{ kcal/mole}$$

$$V_f = 4,4 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3/\text{mole}$$

L'accord avec les valeurs expérimentales est bon entre 0 et 100°C pour les grandeurs F , U et S , mais la chaleur spécifique calculée décroît trop vite lorsque la température augmente. Les diagrammes $P - V - T$ sont correctement expliqués, en particulier le minimum de densité de l'eau.

A 25°C, ce modèle conduit à des amas qui contiennent en moyenne 52 molécules d'eau ; la fraction molaire en molécules libres est 0,31 alors que celle des molécules quatre fois liées est 0,22.

La formation et la fusion de ces amas semble être un phénomène fondamental qui gouverne les propriétés structurales de l'eau ; on explique ainsi que des processus tels que la relaxation diélectrique, la diffusion, l'écoulement visqueux, possèdent des énergies d'activation très voisines. Ce modèle permet également de rendre compte quantitativement des propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses de substances non polaires (9).

II - SOLVANTS ORGANIQUES

Les solvants organiques, dont nous étudierons pour les comparer entre eux les mélanges avec l'eau, sont de deux types :

- Les alcools (méthanol et éthanol), liquides associés par liaisons hydrogène où, suivant le modèle de BROTH (10), les molécules forment des chaînes linéaires comportant un nombre réduit de maillons et dans lesquelles la rotation autour de ces liaisons est partiellement empêchée. Le temps de vie de ces édifices est de 10^{-9} à 10^{-8} s, et l'énergie des liaisons hydrogène de l'ordre de 5,8 kcal/mole (M. MAGAT, L 15, p.309).

L'étude du facteur g de corrélation de KIRKWOOD en fonction de la température a permis d'autre part de calculer l'enthalpie de cette liaison : - 6,50 kcal/mole pour MeOH et - 8,63 pour EtOH (11). Il faut souligner que les valeurs obtenues pour cette énergie varient assez largement suivant la méthode utilisée pour sa détermination (L 21), et certains auteurs, se fondant sur la grande diminution d'entropie associée à la formation de telles liaisons, pensent que les polymères sont cycliques (12).

- Le dioxanne, l'acétone et le diméthylsulfoxyde dans lesquels les interactions moléculaires ne mettent pas en jeu de liaisons hydrogène. Ce dernier liquide est cependant de structure très ordonnée (13). Les interactions dipôle-dipôle sont fortes ($\mu = 4,0$ D) et sans doute également celles dipôle-dipôle induit si l'on remarque la forte polarisabilité de cette molécule ($8,0 \text{ \AA}^3$).

III - MELANGES HYDROORGANIQUES

Grandeurs thermodynamiques

On peut définir, pour une mole d'un mélange de deux liquides, des grandeurs molaires d'excès $\Delta_m H^E$, $\Delta_m S^E$ et $\Delta_m G^E$ (suivant les notations de GUGGENHEIM) obtenues par différence entre les grandeurs molaires de mélange et les valeurs idéales correspondantes relatives aux solutions parfaites :

$\Delta_m H^I = 0$ et $\Delta_m S^I = -R (x_1 \log x_1 + x_2 \log x_2)$. Les valeurs des grandeurs d'excès pour des mélanges de différentes compositions en eau et en produit organique peuvent donner des indications sur les interactions et les structures privilégiées qui existent au sein de ceux-ci. Leur interprétation est délicate du fait que les liquides mélangés, et en particulier l'eau, sont de structure compliquée. Nous comparerons l'acétone et le DMSO au méthanol, éthanol et dioxanne.

Tous ces liquides sont miscibles à l'eau avec dégagement de chaleur, au moins pour obtenir des mélanges riches en eau ; pour l'acétone et le dioxanne $\Delta_m H^E > 0$ lorsque x_2 est supérieur à 0,5 (14)(15). De l'ordre de - 150 à - 200 cal/mole pour le dioxanne, l'acétone, EtOH et MeOH, la valeur maximum de $\Delta_m H^E$ atteint - 700 cal/mole pour le DMSO (16).

FRANKS et IVES (17) ont souligné que, dans le cas des mélanges eau-alcools, c'est le terme entropique qui est déterminant : on a $T \Delta_m S^E$ (maximum) de l'ordre de -300 cal/mole à 25°C et $\Delta_m G^E > 0$: MeOH, EtOH, dioxanne et acétone conduisent à des mélanges qui présentent une déviation positive par rapport à la loi de RAULT ; l'activité de l'eau y est toujours supérieure à sa fraction molaire.

Au contraire, pour le DMSO, le terme entropique, égal à -400 cal/mole au maximum, ne compense pas la forte valeur de $\Delta_m H^E$ et $\Delta_m G^E$ est négatif : c'est le cas typique des mélanges à fortes interactions (liaisons hydrogène dans acétone-chloroforme) ; dans sa classification, ROWLINSON (L 15, p.423) cite H_2O_2 , l'hydrazine les sucres avec l'eau. Cela permet de souligner la valeur élevée de l'énergie de la liaison $Me_2SO \dots H_2O$.

La valeur négative de $\Delta_m S^E$ n'est pas explicable si l'on pense que le soluté va détruire la structure tridimensionnelle de l'eau au profit de liaisons hydrogène plus solides avec les oxygènes alcooliques par exemple. HEPLER et coll. (18) ont analysé précisément ce phénomène en calculant les entropies molaires partielles d'excès dans les mélanges eau-MeOH et eau-EtOH : $\bar{S}^E(H_2O)$ diminue quand on ajoute ces alcools dans l'eau, mettant en évidence une stabilisation de la structure liée de l'eau, en accord avec l'image des icebergs proposée par FRANK et EVANS (19). Les milieux riches en eau sont ainsi caractérisés par une rétention de la structure aqueuse qu'explique l'importance du rôle de la partie hydrocarbonée de la molécule ajoutée dans de tels systèmes (9).

Mélanges riches en eau

FRANK et WEN (8) ont attiré l'attention sur la possibilité d'une stabilisation de la structure de type glace de l'eau par les groupements non

polaires des molécules : les parties hydrocarbonées peuvent, en quelque sorte, augmenter la durée de vie des amas en les isolant des fluctuations d'énergie transmises par le milieu. Ce phénomène revêt une grande importance dans les mélanges riches en eau expliquant que dans ces domaines ce ne sont pas les groupes polaires qui influent le plus sur la structure du solvant. NEMETHY et SCHERAGA (9) ont étudié sur la base de leur modèle les propriétés thermodynamiques des solutions d'hydrocarbures et ont calculé l'accroissement du nombre moyen de liaisons hydrogène dans l'eau située au voisinage des groupes hydrophobes ; de plus, ils rendent compte des diminutions de volume molaire partiel observées lors de la dissolution dans l'eau des composés non polaires (gaz rares hydrocarbures) : ceux-ci peuvent occuper les espaces vides aux frontières de la structure ouverte de type glace.

Nous avons déterminé les volumes molaires partiels dans les mélanges eau-acétone (M3) (masses volumiques données par GRIFFITHS, (20)) et eau-DMSO (M5) (masses volumiques de COWIE et TOPOROWSKI, (21)) afin de connaître les compositions en volumes des constituants dans ces milieux. Toujours en utilisant la méthode des tangentes, nous avons pu de même déterminer ces grandeurs dans les mélanges eau-MeOH, EtOH et dioxanne et les comparer (fig. 1).

L'étude de la zone riche en eau est particulièrement intéressante si l'on peut déterminer avec une précision suffisante les variations des volumes molaires partiels. Tous les mélanges que nous envisageons s'effectuent avec une contraction de volume et le volume molaire du composé organique dans l'eau à dilution infinie est bien inférieur à celui du liquide pur, ce qui rappelle le comportement des hydrocarbures en solution aqueuse. De plus, si pour l'acétone $\bar{V}_2 - V_2^\circ$ augmente avec la concentration en acétone, on note pour le dioxanne et surtout pour l'éthanol une diminution de cette grandeur qui passe par un minimum pour des fractions molaires égales respectivement à 0,05 (22) et 0,08 (23) soit environ, pour les deux, une fraction en volume de l'ordre de 0,2. Ce phénomène est encore plus accusé pour le butanol tertiaire soulignant le rôle du reste hydrocarboné (24) ; tout se passe comme si l'eau voyait sa structure de type glace augmenter à ces concentrations, entraînant une diminution de $\bar{V}_2 - V_2^\circ$ par rapport à la valeur observée à dilution infinie. Pour le DMSO, cette grandeur passe également par un minimum (fig. 2).

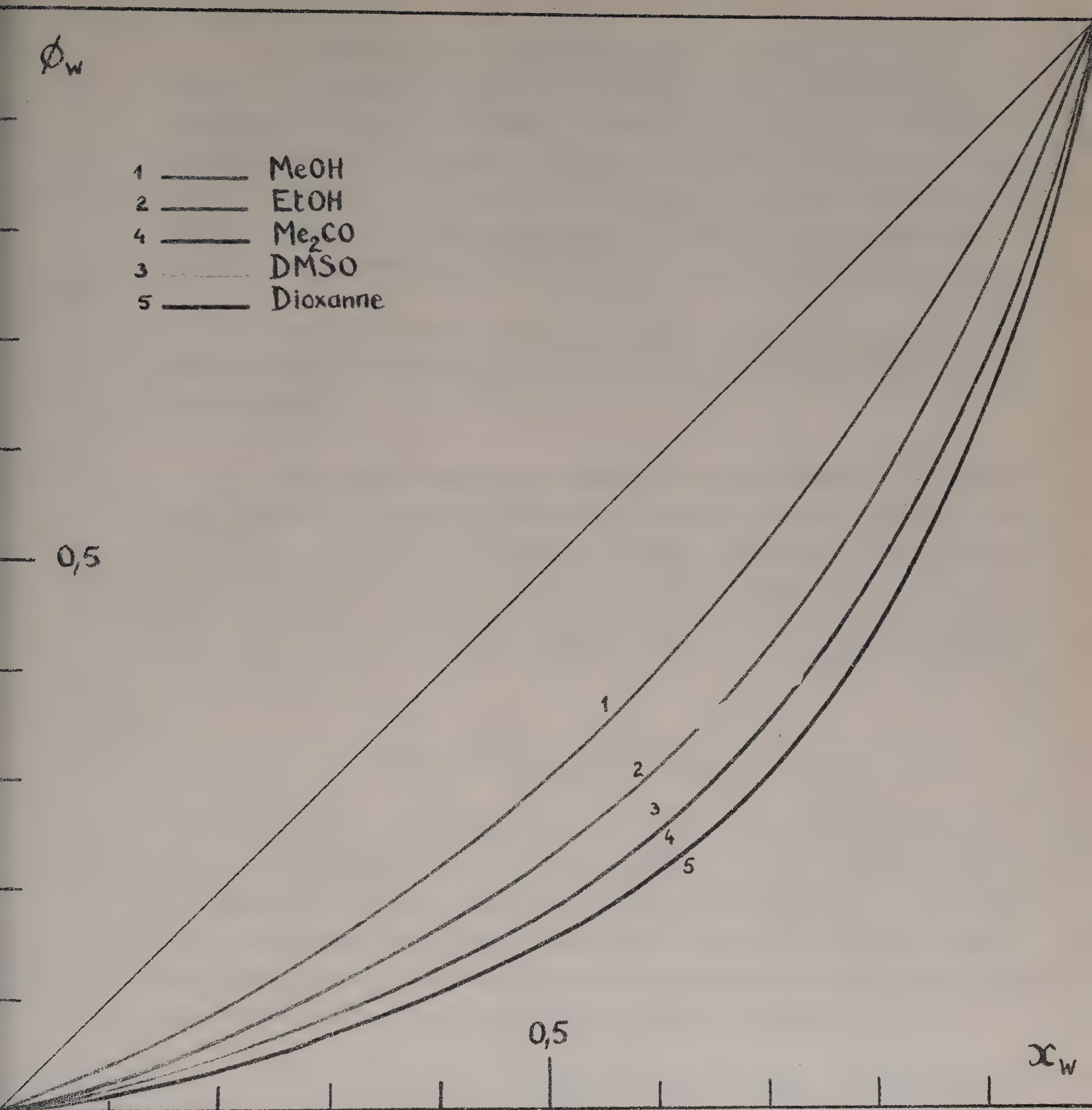


Fig. 1 - FRACTION EN VOLUME EN FONCTION DE LA FRACTION MOLAIRE DE L'EAU DANS LES MELANGES HYDROORGANIQUE.

La faible dimension des radicaux hydrocarbonés intervenant dans les molécules des solvants que nous avons envisagés fait que ces minimums sont peu marqués. L'effet reste cependant du même type : une stabilisation des structures liées de l'eau par les groupes non polaires, alors que les groupes polaires doivent agir sur les molécules d'eau libres, cette stabilisation augmentant jusqu'à un maximum (minimum de $\bar{V}_2 - V_2^\circ$) qui semble caractérisé pour tous les mélanges par une fraction en volume d'eau de l'ordre de 0,8.

D'autres résultats expérimentaux viennent corroborer cette interprétation de ce que FRANKS appelle l'hydratation hydrophobe (25) des restes hydrocarbonés :

- Les déplacements de la température θ correspondant au minimum de masse volumique de l'eau par addition de différents solvants, analysés par FRANKS (26). $\delta \theta = \theta - 3,98$ permet de chiffrer l'augmentation de résistance à la dégradation thermique de la structure liée de l'eau, stabilisée par un liquide organique. En effet, la règle de DESPRETZ montre que pour un mélange idéal $\delta \theta$ est négatif et on peut ainsi définir une contribution structurale $\delta \theta_s$ à $\delta \theta$:

$$\delta \theta_s = \delta \theta_{\text{observé}} - \delta \theta_{\text{idéal}}$$

Pour MeOH, EtOH et l'acétone $\delta \theta_s$ est positif alors que pour le dioxanne il est négatif (27). Il faut souligner que les maximums de $\delta \theta_s$ ne se situent pas aux mêmes concentrations que les minimums de $\bar{V}_2 - V_2^\circ$; la notion de stabilisation de structure doit être élargie, en admettant que les alcools inférieurs tels que MeOH peuvent agir par substitution dans le réseau, alors que les chaînes plus importantes procèdent par insertion (17).

- Les variations des volumes molaires des sels de tétralcoylammonium (28) et de n-alcoylammonium (29) avec la concentration en solutions aqueuses dont les minimums peuvent s'expliquer de cette façon.

- La vitesse de propagation et l'absorption du son dans les milieux hydroorganiques qui passent par un maximum pour des concentrations du même ordre de grandeur que celles mises en évidence plus haut (17).

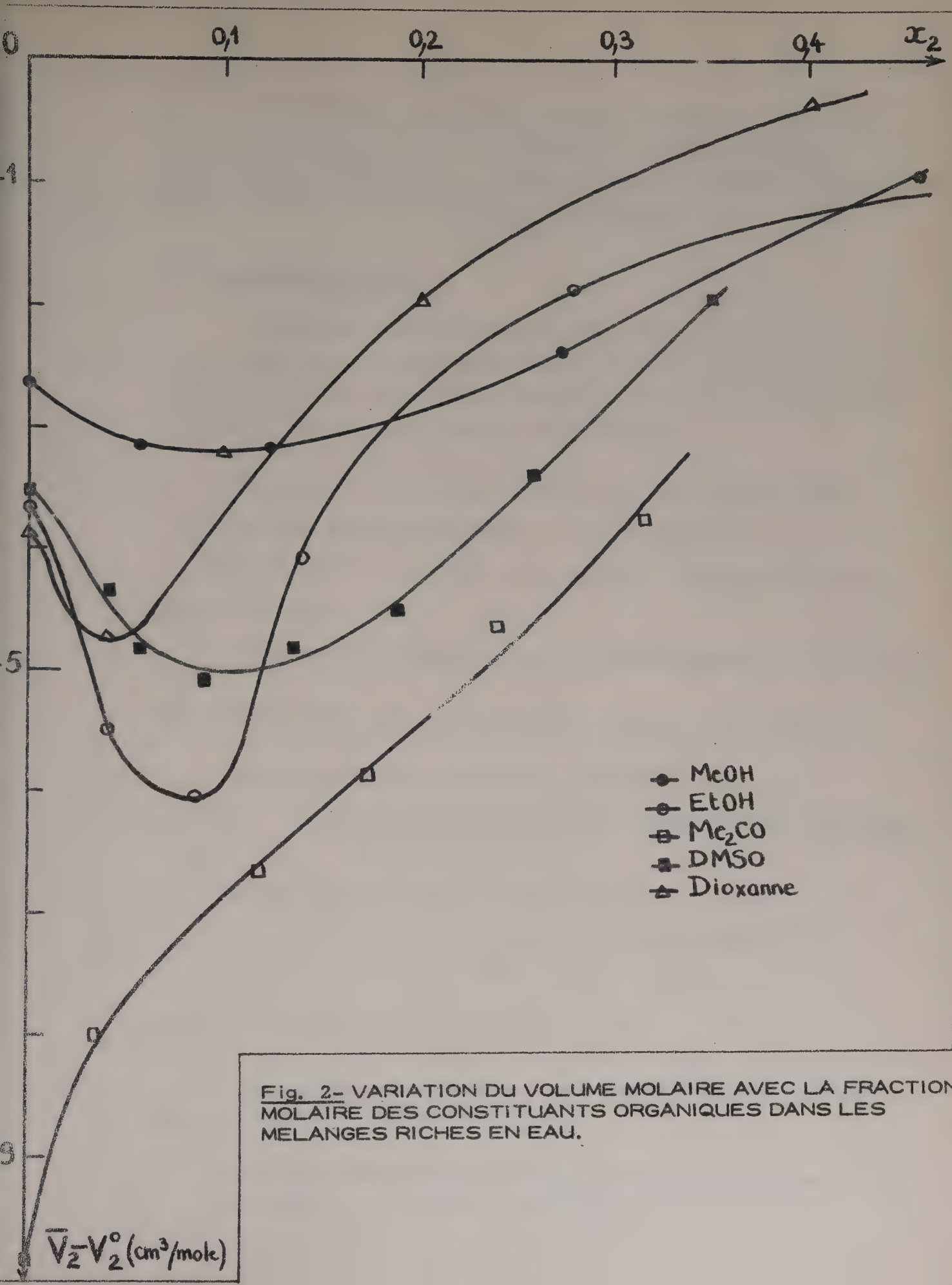


Fig. 2- VARIATION DU VOLUME MOLAIRE AVEC LA FRACTION MOLAIRE DES CONSTITUANTS ORGANIQUES DANS LES MELANGES RICHES EN EAU.

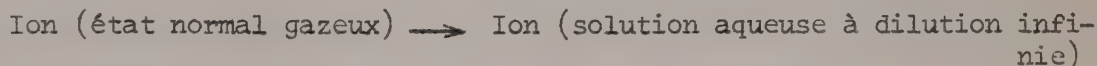
Cette méthode, appliquée au mélange eau-dioxanne (30) a permis de mettre en évidence les entités - 1 dioxanne + 2 H₂O et 2 dioxanne + 2 H₂O dont la stabilité thermique et la faible vitesse de destruction peuvent s'expliquer par une solvatation hydrophobe du dioxanne.

IV - L'HYDRATATION DES IONS

De nombreux résultats expérimentaux dans des domaines variés trouvent une explication satisfaisante, grâce au modèle d'hydratation des ions développé par FRANK et WEN (8). La comparaison des entropies d'hydratation expérimentales avec celles calculées, en admettant :

- L'insertion des ions dans le volume libre de la phase liquide,
- L'immobilisation de la première couche de molécules,
- La polarisation diélectrique des molécules d'eau plus lointaines,

pour la réaction :



avait conduit FRANK et EVANS (19) à classer les ions en deux catégories :

- Entropie expérimentale < Entropie calculée :

Ions promoteurs d'une structure organisée (Structure making)
(Li⁺, Na⁺, F⁻, Mg⁺⁺)

- Entropie expérimentale > Entropie calculée :

Ions briseurs de structure (Structure breaking)
(I⁻, Cs⁺, ClO₄⁻, K⁺, Cl⁻)

suivant l'effet observé sur la structure de l'eau.

On peut ainsi envisager trois zones dans le solvant à partir de la surface de l'ion :

- Celle des molécules d'eau fixées qui existe toujours et peut s'étendre au-delà de la première couche (zone A) ;

- Celle, intermédiaire, où la structure de l'eau est moins organisée qu'au sein du liquide pur, car elle subit les influences concurrentes des deux zones qui l'enserrent (zone B) ;
- Celle du liquide non perturbé qui subit une faible polarisation dans le champ de l'ion (zone C).

C'est l'importance relative de ces zones qui détermine les variations d'entropie observées.

GURNEY (L 7), estime que dans le cas des gros ions, fortement briseurs de structure, la zone B peut empiéter sur la zone A jusqu'à disparition de celle-ci. Ceci revient à dire que les molécules d'eau ne restent pas fixées à l'ion.

On peut remarquer que les nombres d'hydratation qui devraient rendre compte de ces molécules attachées à l'ion sont très variables avec la méthode utilisée pour leur détermination.

Insistant sur ce dernier point et allant plus loin dans le sens de GURNEY, SAMOILOV (31)(L 26), pense que la grandeur caractéristique de l'hydratation est le temps de séjour τ_i d'une molécule d'eau dans un site proche de l'ion, ce temps étant fonction de la barrière de potentiel qui sépare cette position d'équilibre de la position voisine. Si τ_i est supérieur à τ , temps moyen de séjour d'une molécule dans un site au sein du liquide, cet auteur parle d'hydratation positive, alors que lorsque les molécules d'eau sont plus mobiles près de l'ion que dans la masse ($\tau_i < \tau$) l'hydratation est dite négative.

Si ΔE est la variation de l'énergie d'activation d'échange des molécules d'eau due à l'ion :

$$\frac{\tau_i}{\tau} = \exp. \frac{-\Delta E}{RT}$$

La comparaison des coefficients de température des mobilités des ions avec le coefficient de température de l'auto-diffusion de l'eau permet de calculer $\frac{\tau_i}{\tau}$ (32). On trouve ainsi un classement qui recoupe celui donné par FRANK :

Ions :	Mg ⁺⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	I ⁻	
							(31)
$\frac{\tau_i}{\tau}$:	86,3	3,48	1,46	0,65	0,63	0,61	

structure making

structure breaking

(Si τ est de l'ordre de $1,7 \cdot 10^{-9}$ s (31) on voit que la fréquence d'échange des molécules d'eau reste élevée, même pour un ion fortement hydraté comme Mg⁺⁺). La théorie de SAMOILOV a l'avantage de définir une grandeur cinétique caractéristique de l'hydratation et de souligner que ce n'est pas l'énergie totale d'interaction d'un ion avec les molécules d'eau qui détermine son hydratation, mais les variations à courte distance de cette énergie.

Il nous a semblé intéressant de comparer les valeurs trouvées par SAMOILOV pour $\frac{\tau_i}{\tau}$ aux coefficients B de la loi de JONES et DOLE qui représente les variations de la viscosité relative d'une solution d'électrolyte avec sa concentration :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A \sqrt{C} + Bc$$

Ceux-ci sont en effet caractéristiques de l'hydratation et une corrélation linéaire bien vérifiée existe entre leurs valeurs et celles des entropies d'hydratation des ions (L 7)(33).

Sur la figure 3 nous avons porté les valeurs de B (34) en fonction de celles de $\log \frac{\tau_i}{\tau}$ pour les ions dont nous connaissons ces caractéristiques : la corrélation est intéressante quoique tous les points soient situés au-dessus d'une droite passant par l'origine (on peut admettre que l'ion qui

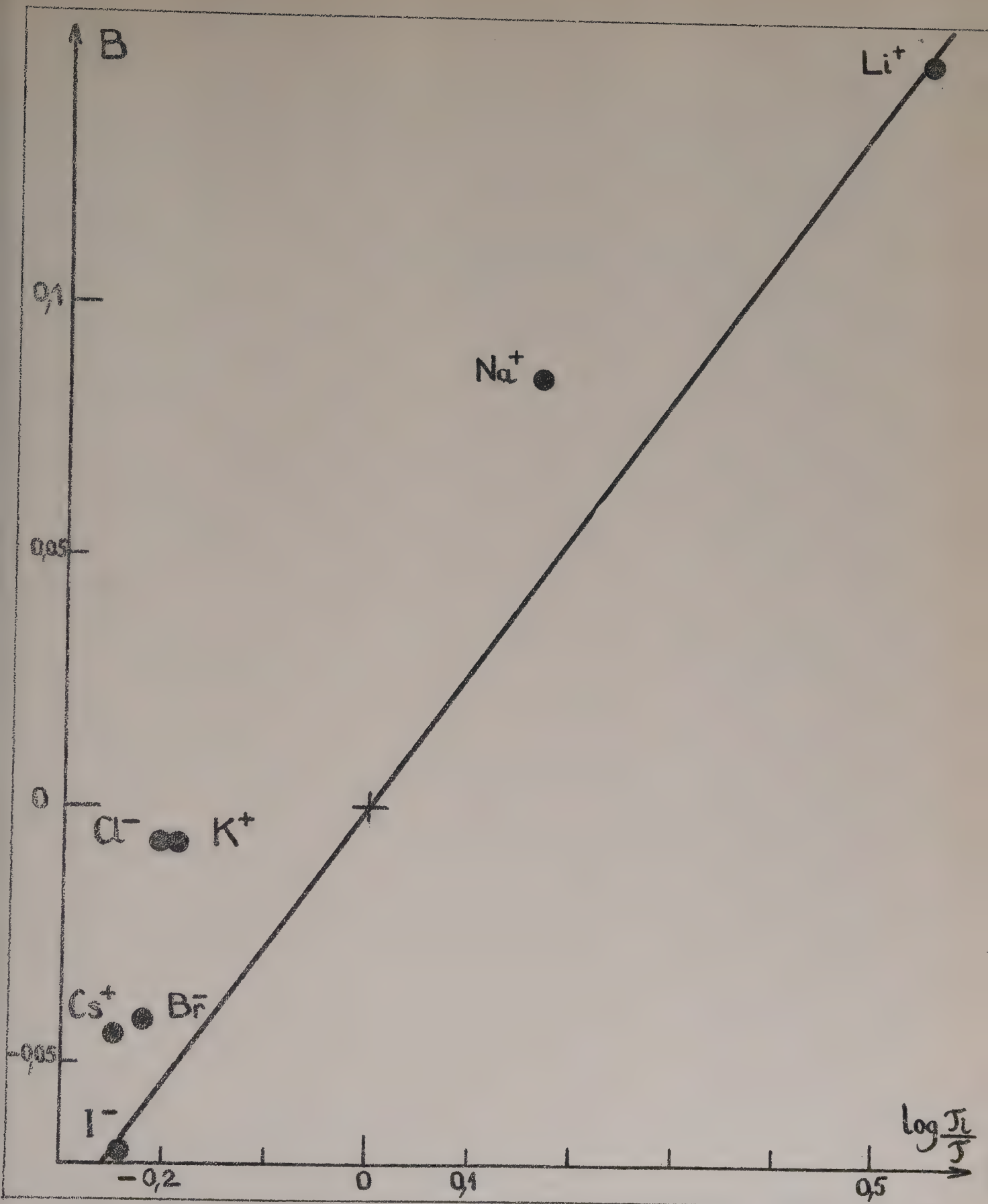


Fig. 3 - CORRELATION ENTRE LES COEFFICIENTS B' DE VISCOSITE DES IONS ET LES TEMPS DE SEJOUR DES MOLECULES D'EAU D'HYDRATATION SUIVANT SAMOILOV.

MOBILITE DES IONS A DILUTION INFINIE
DANS LES MELANGES HYDROORGANQUES

Nous avons mesuré la conductivité équivalente limite de quelques électrolytes (HCl, KCl, NaCl, NaCH_3COO) (M 5) dans les mélanges eau-DMSO, soit pour mettre en évidence la mobilité anormale du proton, soit pour calculer la constante de dissociation de l'acide acétique dans ces milieux.

Ici, nous comparerons les valeurs de Λ° obtenues à celles connues dans d'autres mélanges en fonction des caractères structuraux de ceux-ci, mis en évidence dans le chapitre précédent.

I - THEORIE DE LA MOBILITE DES IONS A DILUTION INFINIE

La loi de STOKES, fondée sur un modèle hydrodynamique macroscopique, donne la conductivité équivalente limite d'un ion :

$$\lambda^\circ = \frac{F^2 |z|}{6 \pi \eta_0 r_s}$$

et l'on sait qu'elle ne s'applique avec quelque rigueur qu'au déplacement des gros ions.

FUOSS a suggéré (35) que dans les solvants polaires, la relaxation diélectrique des dipôles induite par le mouvement de l'ion donnait lieu à une force de frottement supplémentaire. BOYD (36) établit une équation théorique basée sur un modèle macroscopique du milieu, puis, dans une étude plus

approfondie, ZWANZIG (37) calcula l'importance relative du coefficient de friction diélectrique dans le frottement total :

$$\zeta_D / \zeta = \frac{1}{3} \left[\frac{2 \epsilon_s + \epsilon_\infty}{3 \epsilon_s} \right] \left[\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon_s} \right]^2$$

(ce rapport est au maximum égal à 2/9)

Alors :

$$\lambda^0 = \frac{\mathcal{F}^2 |z|}{\mathcal{N} \left[6 \pi \eta_0 r + \frac{2 e^2 \tau}{3 r^2} \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon_s^2} \right) \right]}$$

ATKINSON et coll. (38) ont vérifié cette expression pour les ions alcalins dans quelques solvants purs (H_2O , D_2O , CH_3CN , CH_3OH , C_2H_5OH) et dans les mélanges eau-dioxanne et obtenu des corrélations intéressantes. Cependant, les valeurs du rayon de l'ion calculées à partir de celles de la pente et de l'ordonnée à l'origine des droites :

$$\frac{\mathcal{F}^2 |z|}{\mathcal{N} \cdot \eta_0 \cdot \lambda^0} = A + B \left[\frac{\tau}{\eta_0} \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon_s^2} \right) \right]$$

sont peu cohérentes (environ 5 Å et de 0,6 à 1,7 Å par exemple).

Cette théorie, basée comme celle de STOKES sur le modèle du milieu continu, ne peut, à notre sens, apporter de grandes améliorations ; elle permet de calculer un coefficient de friction supplémentaire alors que la constatation expérimentale intéressante est que les ions vont en général plus vite que ne le laisse prévoir leur rayon cristallographique : en effet, les ions pour lesquels $r_s > r_c$ sont ceux qui, fortement solvatés, entraînent (selon la théorie classique) avec eux des molécules de solvant - par contre, pour les anions $r_s < r_c$ et la mobilité prévisible par l'expression de ZWANZIG est bien inférieure à celle observée (H.S. FRANK, L 18, p.53) ; même

pour les gros ions, la vitesse de déplacement est supérieure à celle attendue (correction de ROBINSON et STOKES (L 22)).

Cette incapacité du modèle de milieu continu à interpréter quantitativement les phénomènes a été analysée par FRANK (L 18, p. 53) : un des points importants est que le mouvement de translation n'est pas le seul en jeu lors du déplacement d'un ion, mais que des rotations concertées des molécules voisines lui facilitent le passage et lui permettent de sauter entre sites de basse énergie. KAY et EVANS (39), montrent que les mobilités des ions en solution aqueuse et leurs coefficients de température s'interprètent, au moins qualitativement, de façon satisfaisante si l'on fait appel au modèle d'hydratation de FRANK et WEN ; ainsi, les ions Cl^- et K^+ par exemple, détruisent autour d'eux la structure tridimensionnelle de l'eau, diminuant la viscosité locale et accroissant leur mobilité.

La théorie développée dans leur ouvrage par GLASSTONE, LAIDLER et EYRING (L 23), basée sur un modèle microscopique de liquide, même simple, est sans doute plus satisfaisante : elle a l'avantage de mettre en évidence les dimensions respectives des molécules de solvant et de soluté. L'équation de STOKES-EINSTEIN pour la diffusion :

$$D = \frac{k T}{6 \pi \eta_0 r} \quad (\text{I})$$

est conciliable avec celle donnée par ces auteurs pour l'auto-diffusion :

$$D = \frac{l_1}{l_2 l_3} \frac{k T}{\eta_0} \quad (\text{II})$$

où l_1 , l_2 , l_3 sont les distances intermoléculaires moyennes dans le réseau liquide (l_1 distance entre les plans en déplacement relatif ; l_3 : distance suivant le déplacement ; l_2 : distance suivant la direction perpendiculaire au déplacement) ; dans le cas de grosses particules ; si l'on admet que la vitesse déterminante est celle des molécules de solvant autour

du soluté, on retrouve la forme (I). Dans le cas d'un ion, l'équation (II) conduit à :

$$\lambda^{\circ} = \frac{l_1}{l_2 l_3} \frac{k \cdot F^2 \cdot |z|}{R \cdot \eta_0}$$

si les dimensions de cet ion sont voisines de celles des molécules de solvant et si l'on néglige l'effet du champ électrique autour de l'ion. Pratiquement, cette expression où n'intervient pas le rayon de l'ion, ne permet pas d'interprétations plus efficaces que celles déduites de la loi de STOKES ; nous voulions cependant souligner qu'elle fait intervenir le terme $\frac{l_1}{l_2 l_3}$ qui est un paramètre caractéristique de la structure du liquide solvant. Ainsi, pour GLASSTONE, LAIDLER et EYRING, et d'autres auteurs (40), la vitesse déterminante du processus de transport d'un ion est la formation de trous dans le milieu.

II - ETUDE DE KCl DANS LES MELANGES RICHES EN EAU

Nous admettrons ici que le déplacement des ions K^+ et Cl^- se fait essentiellement dans une phase aqueuse plus ou moins perturbée par l'addition du solvant organique.

Si l'on porte les produits de WALDEN $\Lambda^{\circ} \cdot \eta_0 (KCl)$ en fonction de la fraction molaire en solvant organique (fig. 4), on voit que contrairement aux prévisions de la loi de STOKES, ceux-ci ne sont pas constants : ils passent par des maximums plus ou moins accentués avant de décroître. Pourtant, en milieu riche en eau, on peut admettre que la solvation de K^+ et Cl^- est identique dans tous les mélanges et que r_s est constant ; il faut donc faire intervenir une viscosité efficace $\eta' < \eta_0$ telle que :

$$\Lambda^{\circ} \cdot \eta' = \text{constante}$$

On peut admettre que pour des ions briseurs de structure tels que K^+ et Cl^- , η' sera d'autant plus différente de η_0 (maximum plus accentué),

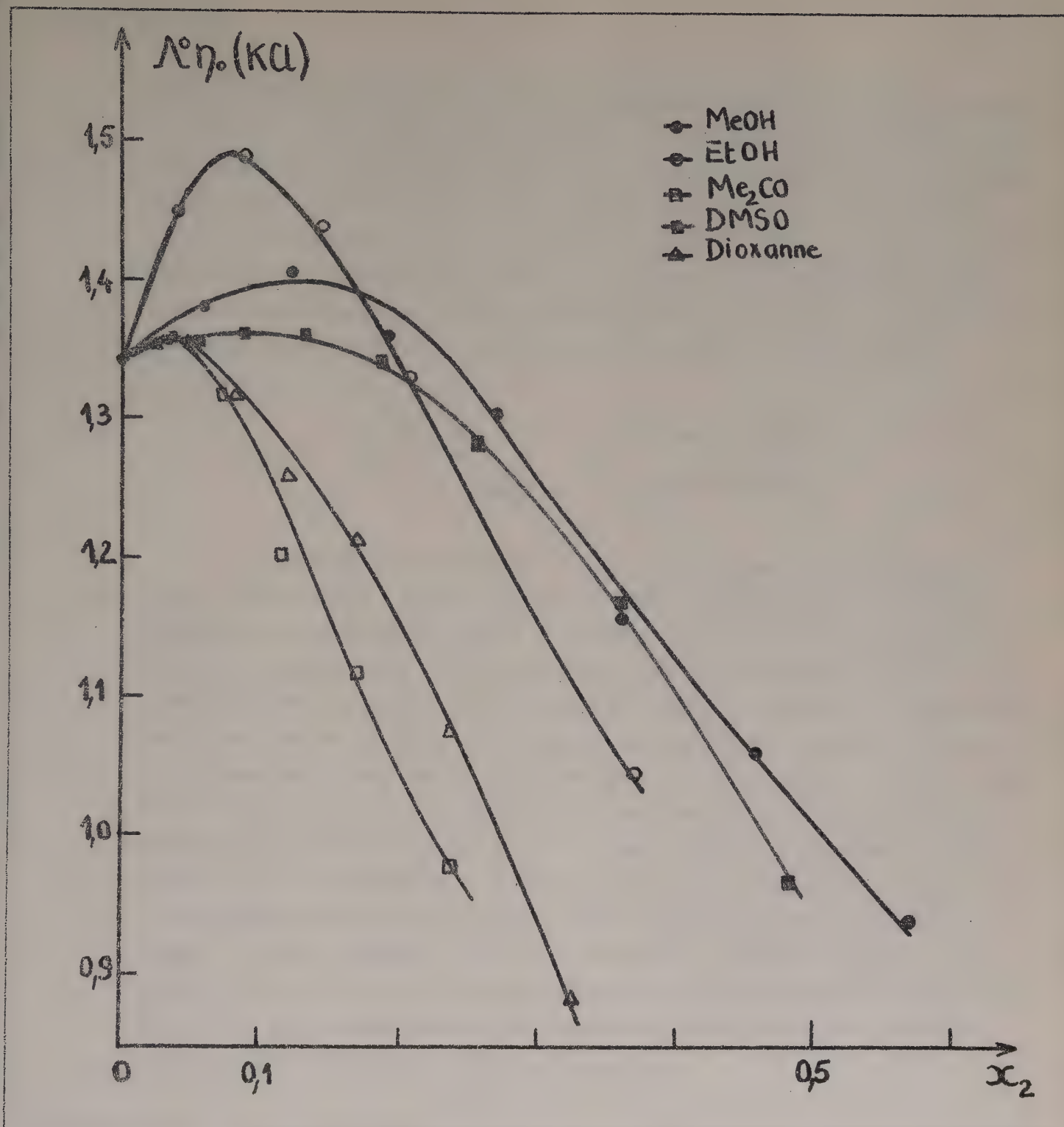


Fig.4- VARIATION DU PRODUIT DE WALDEN DE KCL AVEC LA FRACTION MOLAIRE DE SOLVANT ORGANIQUE DANS LES MELANGES.

que le solvant organique ajouté sera promoteur d'une structure plus organisée (17). Il est remarquable de constater que les maximums de $\Lambda^\circ \cdot \eta_0$, interviennent pour des fractions molaires en solvant organique qui sont voisines de celles qui déterminent les minimums de $\bar{V}_2 - V_2^\circ$ (fig.2) ; de plus, l'effet est plus marqué pour les mélanges eau-EtOH comme pouvait le laisser prévoir le minimum très accentué de la courbe fig.2. Dans eau-DMSO, le maximum est peu accentué, mais l'effet observé sur les volumes molaires l'est également moins que ne le laisse croire le tracé de la courbe fig.2 :

$$\left(\frac{\bar{V}_2 - V_2^\circ}{\bar{V}_2} \right)_{\text{minimum}} : \begin{array}{l} 4,3 \% \text{ dans eau-EtOH} \\ 2,3 \% \text{ dans eau-DMSO} \end{array}$$

Les fractions en volume de solvant organique introduites dans l'eau, c'est-à-dire à volumes de phase aqueuse identiques, permettent une comparaison plus précise (fig.5) : remarquons que pour tous les mélanges envisagés, le maximum de $\Lambda^\circ \cdot \eta_0$ est atteint pour une fraction ϕ_2 égale à environ 0,2 (sauf peut-être pour l'acétone). Après le maximum, la décroissance est plus ou moins rapide : elle apparaît d'abord pour l'acétone, puis pour le dioxanne qui n'ont pas d'effets structurants très marqués si l'on se réfère à l'étude des volumes partiels, et qui, par suite, n'entraînent pas de maximums très accentués pour $\Lambda^\circ \cdot \eta_0$. Pour le DMSO, le maximum est à peine marqué, mais la décroissance ne s'amorce fortement qu'à partir de $\phi_2 = 0,5$: l'influence stabilisatrice persiste plus longtemps que dans les autres mélanges : on peut imaginer qu'il se forme entre l'oxygène du DMSO et les molécules d'eau libres des liaisons hydrogène de grande énergie et longue durée de vie qui corrélativement accroissent la durée de vie des interfaces entre les CH_3 et les amas d'eau de type glace.

Les rapprochements que nous venons d'établir entre les variations de $\bar{V}_2 - V_2^\circ$ et celles de $\Lambda^\circ \cdot \eta_0$ avec x_2 sont approximatifs : des mesures plus précises et plus nombreuses permettraient peut-être de confirmer les points singuliers de chaque mélange. Il est cependant difficile de se convaincre de la valeur significative de la grandeur $\Lambda^\circ \cdot \eta_0$ telle que nous l'avons interprétée plus haut quand on compare KCl, NaCl et NaCH_3COO .

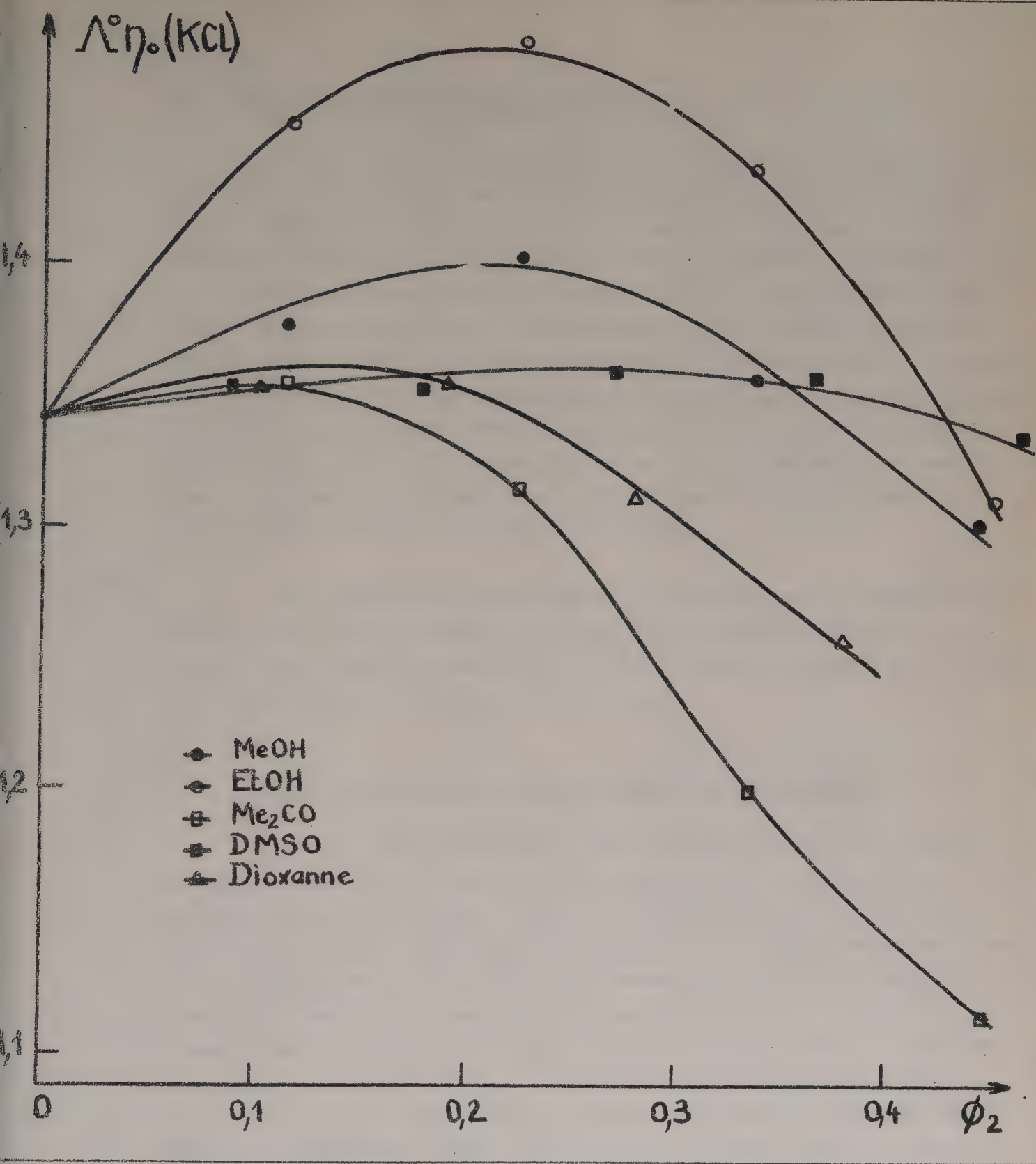


Fig. 5 - VARIATION DU PRODUIT DE WALDEN DE KCL AVEC LA FRACTION EN VOLUME DE SOLVANT ORGANIQUE DANS LES MELANGES.

III - ETUDE COMPAREE DE KCl, NaCl et NaCH₃COO

Sur la figure 6 sont tracées les variations de $^s\delta(\Lambda^o.\eta_o)$, pour ces trois électrolytes en fonction du pourcentage en poids de solvant organique : DMSO (nos valeurs) et EtOH (41). Le maximum le plus accentué est présenté par l'acétate de sodium dans les mélanges eau-DMSO, contrairement à ce qu'on observe dans les mélanges eau-EtOH où les sels sont bien moins différenciés : cette observation n'est pas conforme à celle faite par FRANKS et IVES (17) selon laquelle les ions présentent des maximums d'autant plus marqués qu'ils sont plus fortement briseurs de structure. En effet Na^+ se classe nettement parmi les ions promoteurs de structure ($B = + 0,086$) de même que CH_3COO^- ($B = + 0,245$). Il semble ici, qu'un ion est d'autant plus favorisé par la structure ouverte du milieu qu'il est gros (ou lent), ce qui est une façon également logique d'envisager ce phénomène.

Nous possédons actuellement trop peu de valeurs de conductivités équivalentes limites ioniques en milieux hydro-organiques pour juger de la valeur significative des produits de WALDEN ; nous avons montré que de toute façon leur interprétation ne peut être simple.

IV - LA MOBILITE ANORMALE DU PROTON EN SOLUTION HYDROORGANIQUE

Dans l'eau et les alcools susceptibles de s'associer en chaînes, le proton présente une grande mobilité électrique qu'on explique par le mécanisme classique de GROTHUS. CONWAY, BOCKRIS et LINTON (42), ont étudié sur un modèle précis les différents mécanismes de transfert du proton et montré que dans l'eau, dans les conditions normales, la vitesse déterminante dans le processus de conductibilité anormale est celle de rotation de la molécule d'eau proche du proton dans le champ de celui-ci jusqu'à la position qui permet le passage de H^+ ; la barrière de potentiel est alors franchie, essentiellement par effet tunnel. Le transport du proton s'effectue également par le mécanisme commun à tous les ions : en particulier, à concentration croissante en H^+ , la probabilité d'une interruption du mécanisme en chaîne augmente, et le processus classique prend proportionnellement de l'importance (43).

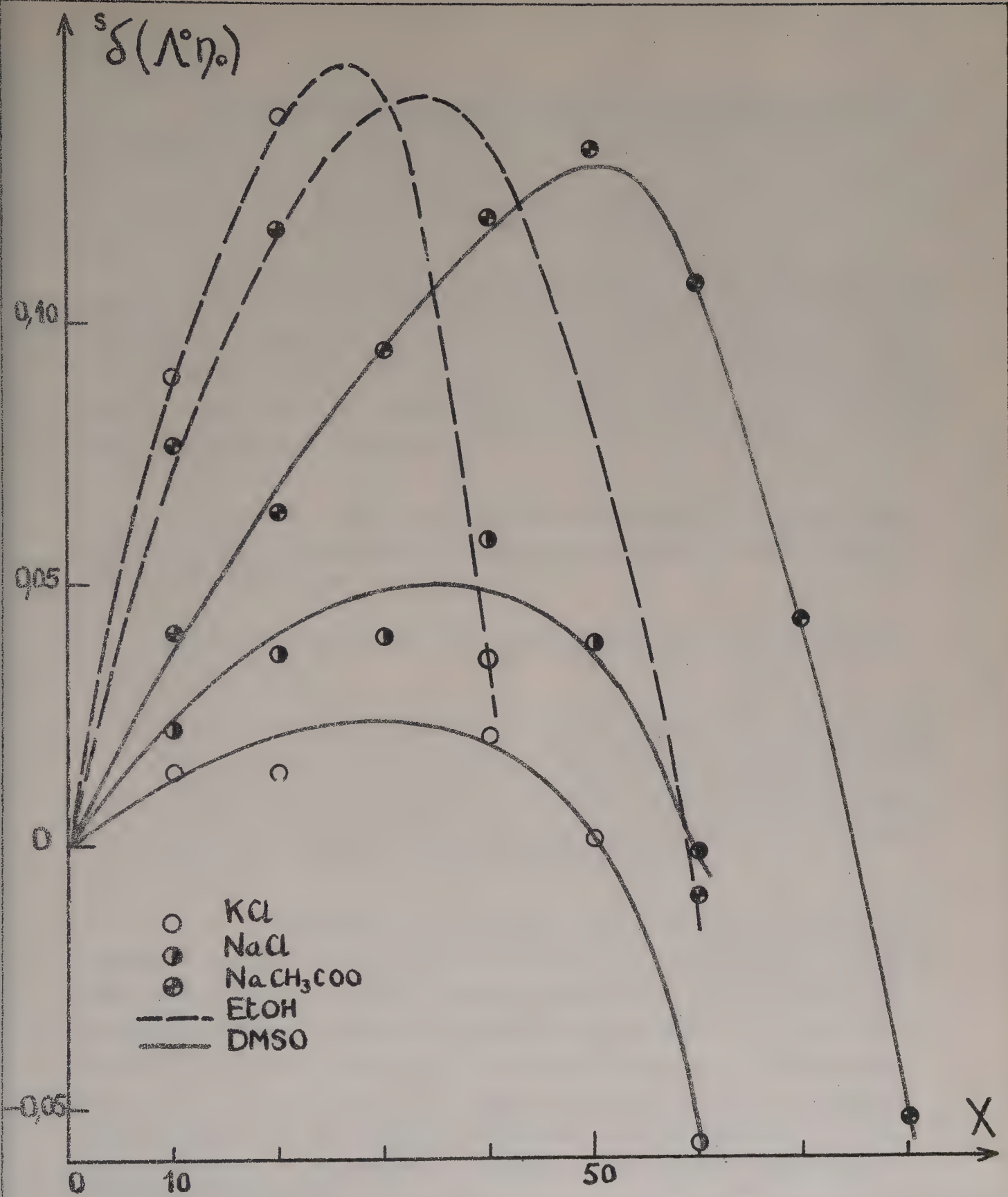


Fig. 6- VARIATIONS COMPAREES DES PRODUITS DE WALDEN DE QUELQUES ELECTROLYTES DANS LES MELANGES EAU-DIMETHYLSULFOXYDE.

A dilution infinie, on peut définir une conductivité équivalente d'excès :

$$\lambda^{\circ E} (H^+) = \Lambda^{\circ} (HCl) - \Lambda^{\circ} (KCl)$$

H_3O^+ étant assimilé à K^+ pour le transport normal. De nombreux auteurs pensent que l'on peut parler de H_3O^+ en solution diluée comme c'est le cas dans les hydrates d'acides forts ; son temps de vie serait de l'ordre de $2 \cdot 10^{-13}$ s alors que le saut du proton durerait environ 10^{-14} s (42) (remarquons que ces temps sont petits devant ceux qui déterminent la structure de l'eau sous ses deux formes - environ 10^{-11} s).

Cependant, c'est une solvatation de la forme H^+ , $4 H_2O$ qui semble répondre le mieux aux propriétés du proton en solution ; on peut écrire de deux façons différentes :

- $H_3O^+ (H_2O)_3$ proposé en particulier par ACKERMANN et EIGEN (44)(45) (L 16, p.64).
- $(H_9O_4)^+$ proposé par DARMOIS (46) et dont PERRAULT (47)(48)(49), a montré la stabilité électrostatique : avec ce modèle, cet auteur conclut à une migration du proton sous forme nucléaire, accréditant l'image du "gaz de proton" - analogue au "gaz électronique" dans les métaux - modèle que justifie également KHOMUTOV (50).

Si le mécanisme exact du transfert est difficile à préciser, des arguments semblent indiquer que, dans l'optique du modèle aqueux de FRANK et WEN, il s'effectue au sein des molécules d'eau libres entre les amas : les mesures d'énergies d'activation de conductivité de HORNE (51), pour des solutions de KCl et HCl entre 0 et 10°C, montrent que l'acide, contrairement au sel, ne tire pas avantage d'une augmentation relative de la structure glace pour diminuer son énergie d'activation ; les variations de $\lambda^{\circ E} (H^+)$ avec la pression et la température (52)(53), vont également dans le sens d'une telle conclusion.

On a proposé peu d'interprétations de la mobilité anormale du proton en milieu hydroorganique : CONWAY et coll. (42) ont montré que la valeur du rapport des mobilités anormales dans l'eau et dans les alcools s'explique bien par les vitesses différentes de rotation des molécules de ces liquides. Dans les mélanges eau-alcools, la mobilité anormale s'annule pour certaines concentrations respectives, le transfert de H^+ de H_2O à ROH étant peu probable ; dans les milieux riches en eau, les molécules organiques interviennent donc pour restreindre le volume dans lequel peut s'effectuer le transfert du proton.

Pour les comparer à nos résultats obtenus dans les mélanges eau-DMSO (M5) nous avons calculé les valeurs de $\lambda^{OE}(H^+)$ dans les mélanges :

Eau-MeOH	:	$\Lambda^o(HCl)$ (54)	-	$\Lambda^o(KCl)$	(55)
Eau-EtOH	:	" (56) (57)	-	"	(58)
Eau-dioxanne	:	" (59)	-	"	(60)
Eau-acétone	:	" (nos valeurs)	-	"	(61)

Sur la figure 7 $\lambda^{OE}(H^+)$ est portée en fonction des fractions en volume de ces différents solvants : il est très remarquable de constater qu'à fractions en volume d'eau égales, tous ces milieux présentent des mobilités anormales du proton comparables ; elles sont cependant plus faibles dans eau-DMSO et à un degré moindre dans eau-EtOH.

Bien que la précision et la valeur significative de la grandeur $\lambda^{OE}(H^+)$ ne permettent pas de relier sûrement la mobilité anormale du proton à l'influence des solvants sur la structure de l'eau, notons que dans la zone $\phi_2 = 0$ à $\phi_2 = 0,5$, MeOH, l'acétone et le dioxanne ont une action identique.

Le DMSO montre un effet spécifique très net tendant à diminuer $\lambda^{OE}(H^+)$ par rapport à ces solvants : nous pensons que sa grande basicité explique que, même en milieu riche en eau, les espèces $H^+ \cdots DMSO$ ne sont pas négligeables et font qu'une partie plus importante des protons participe à un mécanisme de conduction classique. L'effet observé pour EtOH ne peut être

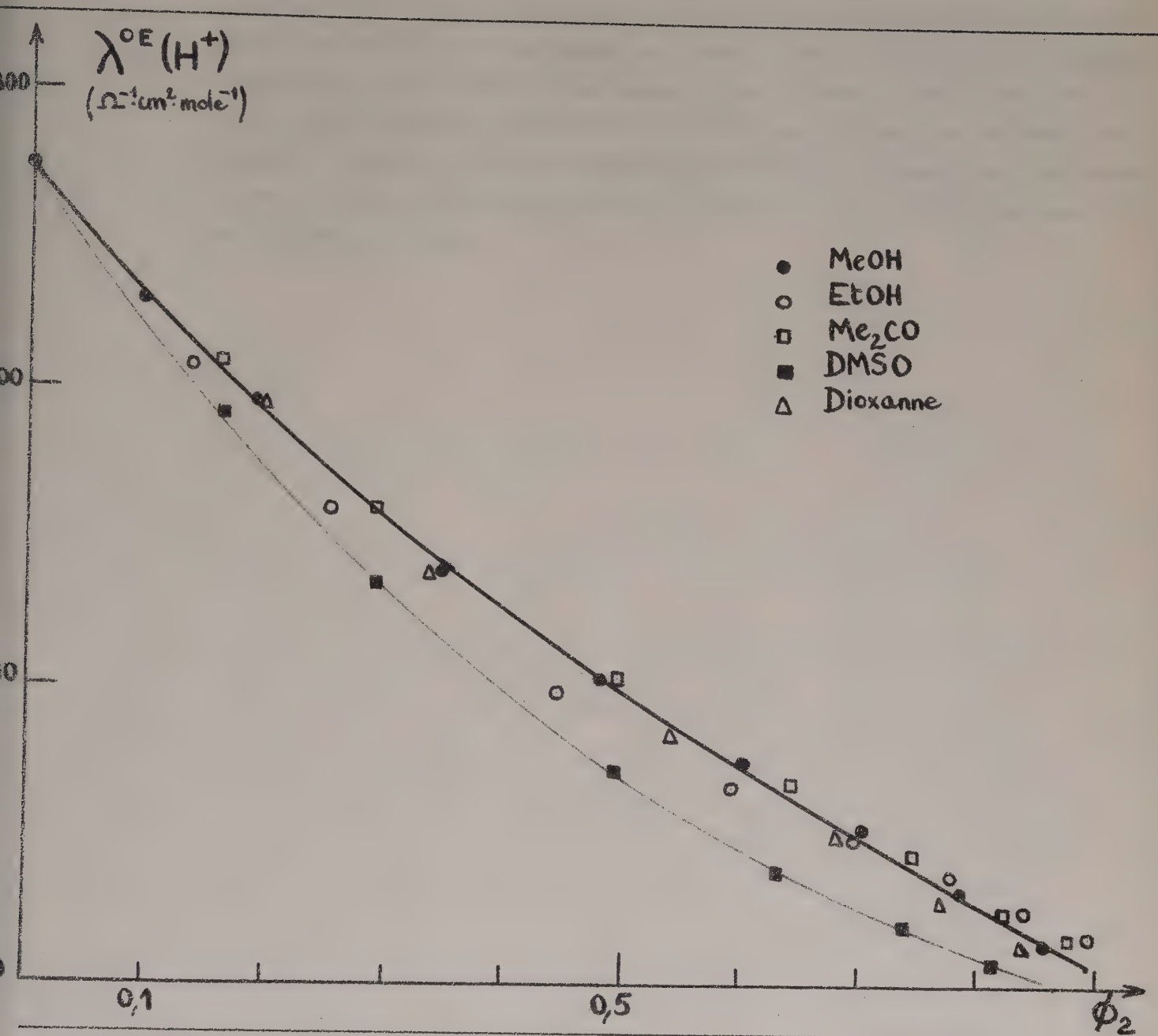


Fig. 7- MOBILITE ANORMALE DU PROTON EN FONCTION DE LA FRACTION EN VOLUME DE SOLVANT ORGANIQUE DANS LES MELANGES.

interprété de cette façon ; avançons, avec prudence, qu'il s'agit peut-être là encore, de l'influence de la structure de type glace dans l'eau, qu'on sait être relativement augmentée par l'éthanol plus que par les autres solvants : en effet, cette structure ne favorise pas le mécanisme de transport anormal qui a lieu grâce aux molécules d'eau libres. Il est intéressant de voir (courbe 7) pour étayer cette hypothèse que, si dans les mélanges eau-DMSO on a toujours $\lambda^{\text{OE}}(\text{H}^+)$ inférieur aux valeurs obtenues pour les autres solvants, dans les mélanges eau-EtOH, cet effet ne se produit que pour les milieux riches en eau.

* * *

GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE TRANSFERT
DES IONS ET DES MOLECULES ENTRE L'EAU
ET LES MELANGES HYDROORGANIQUES

I - NOTATIONS

Les notations utilisées dans notre exposé répondent à deux impératifs, parfois difficiles à concilier :

- Conserver le symbolisme le plus largement employé par les spécialistes du domaine qui nous intéresse ;
- Faire en sorte qu'existe une certaine logique interne dans l'ensemble des notations utilisées pour cet exposé.

Même si cela peut nuire à la simplicité formelle, les notations ne doivent laisser place à aucune ambiguïté. Il est souvent possible d'alléger l'écriture en indiquant, au début d'un raisonnement, des indices constants qui seront omis par la suite.

Place des indices et des exposants -

Positions : ${}^4A_1^3 (2)$

Position 1

Nature de la réaction étudiée à laquelle se réfère la grandeur A :

d : dissociation ; i : ionisation ; Δ : solubilité ;
t : transfert ; ... etc ...

L'omission est souvent possible, la nature de l'espèce étudiée indiquant de façon suffisamment claire quelle est la réaction envisagée.

On peut également mettre en position 1, comme cela se fait souvent, l'espèce concernée lorsque son symbole n'est pas trop encombrant.

Position 2 -

Il est souvent plus clair d'écrire entre parenthèses plutôt qu'en position 1 le symbole de l'espèce concernée.

Ex. : K_d (AcOH) constante de dissociation de AcOH

K_Δ (AgCl) produit de solubilité de AgCl

E (AgCl-Ag) potentiel de l'électrode AgCl-Ag

Position 3 - Etats de référence - Echelles de concentration

Comme il est d'usage, nous plaçons en cette position les symboles o ou e ; nous ferons suivre le second de la lettre indiquant pour quelle échelle de concentration il a été déterminé : ce n'est qu'à cette condition qu'il a un sens.

Position 4 - Phase

Pour nous, le solvant dans lequel est étudiée la réaction à laquelle se rapporte la grandeur mesurée.

Ex. : $^w E^{\Theta C}$ (AgCl-Ag) : potentiel normal dans l'échelle molaire de l'électrode AgCl-Ag en milieu aqueux.

$^s K_d^X$ (AcOH) : constante de dissociation dans l'échelle des fractions molaires de l'acide acétique dans le solvant S.

Opérateurs -

- De façon classique $p \equiv -\log_{10}$

- Nous réserverons au symbole Δ appliqué aux grandeurs thermodynamiques la signification $\sum_i \nu_i$:

$$\Delta G = \sum_i \nu_i G_i$$

et par suite utiliserons pour la différence entre deux grandeurs le symbole δ .

- Variation de la grandeur A entre les phases α et β :

$${}^{\alpha, \beta} \delta A = {}^{\beta} A - {}^{\alpha} A$$

Dans le cas qui nous intéresse, pour simplifier l'écriture, l'eau étant choisie comme solvant de référence :

$${}^s \delta A = {}^s A - {}^w A$$

- Variation de la grandeur A entre deux espèces dans un solvant donné : $\delta_R A$.

Ex. : Si AcOH est l'acide de référence ($\text{AcOH} \equiv \text{R}_0\text{-COOH}$), on notera :

$$\delta_{\text{R}_0, \text{R}} \text{ ou } \delta_{\text{R}} pK (\text{R-COOH}) = pK (\text{R-COOH}) - pK (\text{AcOH}) \quad (\text{I } 10)$$

Grandeurs de transfert -

Plusieurs des auteurs qui ont étudié des équilibres dans différents solvants ont introduit une grandeur sans dimension dont le logarithme est proportionnel à la différence des potentiels chimiques normaux d'une espèce

donnée dans deux phases données. Dès 1938, KOLTHOFF, LINGANE et LARSON (62), parlent du coefficient de distribution D d'un ion entre deux solvants et interprètent les variations des constantes de dissociation de quelques acides lors du passage de l'eau au méthanol ou à l'éthanol par des mesures de solubilité de ces acides et de leurs sels d'argent. Ils établissent en particulier à partir d'une équation due à NERNST la relation :

$$s \delta \text{ pK (AH)} = \log D_{H^+} \cdot D_{A^-} - \log D_{AH}$$

qui est parmi les premières à faire apparaître explicitement l'importance de la molécule neutre dans la variation de la constante de dissociation (citons les travaux antérieurs du même esprit dus à HALFORD (63) et à BJERRUM (64)).

Par la suite, les nombreuses publications d'IZMAILOV et de ses collaborateurs font appel à la notation γ_o pour définir la même grandeur que GRUNWALD appelle facteur d'activité dégénéré et note f (65).

Nous avons utilisé jusqu'ici, avec d'autres auteurs (L 9), la notation ${}_m \gamma$ pour représenter la grandeur dénommée facteur de changement de milieu et définie par la relation :

$$s \mu_i^{em} - w \mu_i^{em} = 2,303 RT \log {}_m \gamma_i$$

En prenant soin de remarquer que cette grandeur dépend de l'échelle de concentration, on doit noter :

$$s \delta \mu_i^{\Theta C} = 2,303 RT \log {}_m \gamma_i$$

Nous pensons que cette notation, qui est celle des facteurs d'activité, peut entraîner des confusions et proposons de noter :

$$s \delta \mu_i^{\Theta} = 2,303 RT g_t(i)$$

où g_t est le "facteur d'enthalpie libre de transfert" ou "facteur d'enthalpie libre de changement de milieu", ou plus simplement "facteur de transfert".

Pour un équilibre étudié successivement dans deux solvants, nous écrirons :

$$\Delta G_t^\ominus = 2,303 RT \sum_i v_i \cdot g_t(i)$$

$\Delta G_t^\ominus$ est "l'enthalpie libre normale de transfert".

L'intérêt de cette notation est de pouvoir faire apparaître facilement deux autres facteurs analogues à g_t , nombres sans dimension, caractéristiques du transfert d'un ion.

En effet, si : $\Delta G_t^\ominus = \Delta H_t^\ominus - T \Delta S_t^\ominus$

où $\Delta H_t^\ominus$ et $\Delta S_t^\ominus$ sont les enthalpie et entropie normales de transfert, on peut écrire :

$$\Delta H_t^\ominus = 2,303 RT \sum_i v_i \cdot h_t(i)$$

Et : $\Delta S_t^\ominus = 2,303 R \sum_i v_i \cdot s_t(i)$

Où h_t est "le facteur enthalpique de transfert"

Et s_t "le facteur entropique de transfert",

avec entre eux la relation intéressante :

$$g_t(i) = h_t(i) - s_t(i)$$

Les contributions enthalpique et entropique au transfert de l'espèce i sont ainsi caractérisées par deux nombres sans dimension.

II - RAPPELS THERMODYNAMIQUES SUR LES SOLUTIONS DILUEES ; GRANDEURS D'EQUILIBRE ET GRANDEURS DE TRANSFERT

Solutions idéales obéissant à la loi de HENRY -

Soit i le soluté (qui peut être un ion) en solution dans le solvant S , et G l'enthalpie libre de la solution. A pression et température données, le potentiel chimique de i dans S est :

$${}^s \mu_i = {}^s \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p,N}$$

Si n et N sont respectivement les nombres de moles de i et S , la relation de GIBBS-DUHEM permet d'écrire :

$$n \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n} \right)_N + N \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial n} \right)_N = 0$$

En solution très diluée ($n \ll N$) où se vérifie la loi de HENRY, les interactions entre les molécules de soluté sont négligeables et par suite $\frac{\partial \mu_s}{\partial n}$ ne dépend pas de n : l'influence d'une mole de i sur le potentiel chimique du solvant est identique quel que soit sa concentration. Ainsi, lorsque n varie à N constant :

$$n \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n} \right)_N = \frac{d\mu_i}{d \log n} = \text{constante} = C$$

L'étude statistique des solutions diluées (voir par exemple L 2, p.333), permet d'écrire plus précisément :

$$\mu_s = \mu_s^o - RT n \frac{\partial \log B(p,T)}{\partial N}$$

Et :

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \log \frac{n}{B(p,T)}$$

où B est une fonction de p et T, caractéristique du solvant S et proportionnelle au nombre de molécules de S. Elle peut donc se mettre sous la forme :

$$B_s = N \varphi_s(p, T) \quad \text{Soit} \quad \frac{\partial \log B}{\partial N} = \frac{1}{N}$$

On voit que :

$$C = - N \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial n} \right)_N = RT$$

Les potentiels chimiques de S et i peuvent donc s'écrire en fonction de la composition de la solution :

$$\mu_s = \mu_s^{\circ} - RT \frac{n}{N}$$

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} - RT \log \varphi_s + RT \log \frac{n}{N}$$

Soit, avec les approximations valables en solution diluée :

$$x_i \approx \frac{n}{N}, \quad c_i \approx \frac{x_i}{V_s} \quad \text{Et} \quad x_i \approx - \log x_s$$

$$\mu_s = \mu_s^{\circ} + RT \log x_s$$

Et :

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} - RT \log \varphi_s + RT \log x_i$$

Où :

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} - RT \log \varphi_s + RT \log V_s + RT \log c_i$$

Etats normaux des solutés et échelles de concentration -

Le potentiel chimique des solutés en solution diluée idéale variant linéairement avec $\log [i]$, il est possible de définir un état de référence

pour celui-ci que nous noterons $\mu_i^\ominus$:

$$\mu_i^\ominus = \lim_{[i] \rightarrow 0} (\mu_i - RT \log [i])$$

Cet état dit "normal" à pression et température donnée est un état fictif où i satisfait aux deux conditions suivantes :

- La solution est idéale
- La concentration de i est égale à 1

Cette concentration peut s'exprimer à l'aide d'échelles différentes qui définissent chacune un potentiel chimique normal.

Nous nous intéresserons surtout aux concentrations exprimées en "fractions molaires" et en "molarités", l'échelle des molalités ayant un intérêt essentiellement expérimental.

Ainsi :

$$\mu_i^{\text{ex}} = \lim_{x_i \rightarrow 0} (\mu_i - RT \log x_i)$$

Qu'on peut écrire :

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ex}} + RT \log x_i \cdot f_i$$

où f_i est le facteur d'activité de i tel que $f_i \rightarrow 1$ quand $x_i \rightarrow 0$.

De même :

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ec}} + RT \log c_i \cdot y_i$$

Si nous exprimons à l'aide de ces deux échelles la concentration de i dans une solution donnée, les grandeurs x_i et c_i sont liées par la relation :

$$x_i = \frac{c_i \cdot M_{XY}}{c_i M_{XY} - c_i M_i + 1000 \rho}$$

La différence des potentiels chimiques normaux s'écrit :

$$\mu_i^{\text{ex}} - \mu_i^{\text{ec}} = \lim_{[i] \rightarrow 0} \left(-RT \log \frac{x_i}{c_i} \right)$$

Quand : $[i] \rightarrow 0$ $\frac{x_i}{c_i} \rightarrow \frac{M_{XY}}{1000 \rho_0}$

Et : $\mu_i^{\text{ex}} - \mu_i^{\text{ec}} = RT \log \frac{1000 \rho_0}{M_{XY}} = -RT \log V_s$

où V_s est le volume molaire du solvant.

De la même façon, les valeurs des facteurs d'activité définis précédemment dépendent de l'échelle de concentration :

$$\mu_i^{\text{ex}} + RT \log x_i \cdot f_i = \mu_i^{\text{ec}} + RT \log c_i \cdot y_i$$

$$\mu_i^{\text{ex}} - \mu_i^{\text{ec}} = RT \log \frac{1000 \rho_0}{M_{XY}} = RT \left(\log \frac{c_i}{x_i} + \log \frac{y_i}{f_i} \right)$$

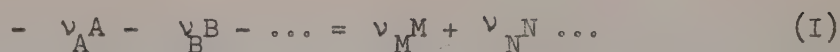
$$\frac{y_i}{f_i} = \frac{\rho_0}{\rho + 0,001 c_i (M_{XY} - M_i)}$$

En solution diluée, ce rapport est toujours très voisin de 1 et nous admettrons pratiquement que :

$$f_i = y_i = \gamma_i$$

Equilibres en solution diluée -

Considérons les espèces chimiques A, B,.... en équilibre avec les espèces M, N,.... au sein du solvant S dans lequel elles sont dissoutes. La réaction s'écrit :



Ou :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

où $-\nu_A, -\nu_B, \dots, \nu_M, \nu_N, \dots$ sont les coefficients stoechiométriques, tels que les définit PRIGOGINE (L 2). Le potentiel chimique à température et pression constante de l'espèce i est :

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

si G est l'enthalpie libre du système. La grandeur intensive μ_i rend compte totalement des variations d'enthalpie libre intervenant pour toute la phase lors de l'addition d'une mole de soluté : elle est due aussi bien au soluté et aux variations de son enthalpie et de son entropie lors de la solvation, qu'aux variations de ces grandeurs pour les molécules de solvant qui le solvatent. Aussi l'affinité de la réaction équilibrée s'écrit :

$$A = - \Delta G = - \sum_i \nu_i \mu_i$$

avec à l'équilibre :

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

Nous avons vu que les potentiels chimiques peuvent s'exprimer par rapport à l'état normal $\mu^\ominus$ grâce à la relation qui définit l'activité de i dans ces conditions :

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \text{ Log } a_i$$

On a alors :

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \sum_i \nu_i \text{ Log } a_i$$

Où :

$$\Delta G^\ominus = \sum_i \nu_i \mu_i^\ominus$$

La constante thermodynamique d'équilibre dans ces conditions de température et pression :

$$K(T,p) = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad \text{à l'équilibre,}$$

est donc liée à $\Delta G^\ominus$ par la relation :

$$\Delta G^\ominus = - RT \text{ Log } K$$

Pour l'équilibre (I), la grandeur ΔG qui est la quantité expérimentalement déterminée, permet de définir :

$$\Delta G^\ominus = \lim_{[i] \rightarrow 0} (\Delta G - RT \sum_i \nu_i \cdot \text{Log } [i])$$

$\Delta G^\ominus$ comme $\mu^\ominus$ dépend naturellement de l'échelle de concentration et les constantes thermodynamiques d'équilibre également.

A l'équilibre quand :

$$c \rightarrow 0 \quad \sum_i \nu_i \text{ Log } c_i \rightarrow -2,303 \text{ pK}^c$$

$$x \rightarrow 0 \quad \sum_i \nu_i \text{ Log } x_i \rightarrow -2,303 \text{ pK}^x$$

Etudions les composantes enthalpique et entropique de ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\text{Où : } \Delta H = \sum_i \nu_i \cdot \bar{H}_i \quad \text{Et : } \Delta S = \sum_i \nu_i \cdot \bar{S}_i$$

Lorsque la concentration tend vers 0, les enthalpies molaires partielles $\bar{H}_i$ des espèces en équilibre tendent vers une limite finie ; nous pouvons dire d'une autre façon, qu'en solution diluée idéale, ces grandeurs sont indépendantes de la concentration.

De ce fait :

$$\Delta H^\ominus = \lim_{[i] \rightarrow 0} \Delta H$$

ne dépend pas de l'échelle de concentration.

Au contraire, lorsque les concentrations tendent vers 0, $\bar{S}_i \rightarrow +\infty$ et par suite le potentiel chimique de l'espèce en solution tend vers $-\infty$.

Aussi :

$$S_i^\ominus = \lim_{[i] \rightarrow 0} (\bar{S}_i + R \log [i])$$

dépend de l'échelle de concentration.

Nous écrirons donc :

$$\Delta G^{\text{ex}} = \Delta H^\ominus - T \Delta S^{\text{ex}} \quad \text{Et : } \Delta G^{\text{ec}} = \Delta H^\ominus - T \Delta S^{\text{ec}}$$

Remarques -

1) - Si l'on calcule $\Delta S^\ominus$ à l'aide de la relation :

$$\Delta S = - \frac{\partial \Delta G}{\partial T}$$

il est important de noter que :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta G^\ominus}{\partial T} &= \lim_{[i] \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} - \frac{\partial}{\partial T} RT \sum_i \nu_i \text{Log} [i] \right) \\ &= \lim_{[i] \rightarrow 0} (-\Delta S) - \lim_{[i] \rightarrow 0} \left(R \sum_i \nu_i \text{Log} [i] \right) \\ &\quad - \lim_{[i] \rightarrow 0} RT \sum_i \nu_i \frac{\partial \text{Log} [i]}{\partial T} \\ &= -\Delta S^\ominus - \lim_{[i] \rightarrow 0} \left(RT \sum_i \nu_i \frac{\partial \text{Log} [i]}{\partial T} \right) \end{aligned}$$

On voit que :

$$\Delta S^\ominus = - \frac{\partial \Delta G^\ominus}{\partial T}$$

Si : $\sum_i \nu_i = 0$ Et que : $\frac{\partial \text{Log} [i]}{\partial T}$ ait une limite finie.

Ou si : $\frac{\partial \text{Log} [i]}{\partial T} = 0$

Cette deuxième condition est remplie si l'on utilise l'échelle des fractions molaires ou celle des molalités.

Dans l'échelle des molarités :

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\partial \log c_i}{\partial T} = \frac{\partial \log x_i}{\partial T} - \frac{\partial \log V_s}{\partial T}$$

Et :

$$\Delta S^{\Theta c} = - \frac{\partial \Delta G^{\Theta c}}{\partial T} + RT \sum_i \nu_i \frac{\partial \log V_s}{\partial T}$$

2) - Les valeurs de ΔG^{Θ} et de pK dépendent évidemment de l'échelle de concentration :

$$\Delta G^{\Theta x} - \Delta G^{\Theta c} = \sum_i \nu_i RT \log \frac{1}{V_s}$$

$$pK^x - pK^c = \sum_i \nu_i \log \frac{1}{V_s}$$

Sauf si : $\sum_i \nu_i = 0$.

Grandeurs d'équilibre et grandeurs de transfert -

L'équilibre (I) peut être étudié dans différents solvants S ; d'une façon générale, nous écrirons :

$$\Delta G^{\Theta} = - RT \log {}^S K = 2,303 RT p^S K$$

En choisissant un solvant de référence (par exemple l'eau w : voir notations), nous appellerons enthalpie libre normale de transfert de l'équilibre (I) de l'eau au solvant S :

$$\Delta G_t^{\Theta} = {}^S \delta \quad \Delta G^{\Theta} = {}^S \delta \quad \sum_i \nu_i \mu_i^{\Theta} = \sum_i \nu_i {}^S \delta \mu_i^{\Theta}$$

On voit que :

$$\Delta G_t^\Theta = - RT \log \frac{s_K}{w_K} = 2,303 RT s_\delta pK$$

Le facteur d'enthalpie libre de changement de milieu de i est défini par :

$$g_t(i) = \frac{s_\delta \mu_i^\Theta}{2,303 RT}$$

Alors :

$$\Delta G_t^\Theta = 2,303 RT \sum_i \nu_i g_t(i)$$

Et :

$$s_\delta pK = \sum_i \nu_i g_t(i)$$

Dans le cas général où $\sum_i \nu_i$ est différent de zéro, les enthalpies libres de transfert et les facteurs de changement de milieu dépendent de l'échelle de concentration utilisée pour les définir :

On peut facilement voir que :

$$\begin{aligned} \Delta G_t^{\Theta x} - \Delta G_t^{\Theta c} &= \sum_i \nu_i s_\delta (\mu_i^{\Theta x} - \mu_i^{\Theta c}) \\ &= \sum_i \nu_i s_\delta \left(RT \log \frac{1}{V_s} \right) \end{aligned}$$

De même :

$$s_\delta pK^x - s_\delta pK^c = \sum_i \nu_i s_\delta \log \frac{1}{V_s}$$

Remarquons que si le facteur enthalpique de changement de milieu :

$$h_t(i) = \frac{{}^S \delta H_i^{\ominus}}{2,303 RT}$$

ne dépend pas de l'échelle de concentration (cf. p. 39), il n'en est pas de même du facteur entropique :

$$s_t(i) = \frac{{}^S \delta S_i^{\ominus}}{2,303 R}$$

III - SIGNIFICATION THERMODYNAMIQUE DES POTENTIELS CHIMIQUES NORMAUX ET DES GRANDEURS DE TRANSFERT

Le potentiel chimique normal ${}^S \mu_i^{\ominus}$ d'un soluté i est caractéristique de sa solvation par le solvant S : il se réfère en effet à un état où les interactions entre les particules solvatées sont négligeables. Pour interpréter les variations de cette grandeur, lors d'un changement de solvant, on utilise en général, dans le cas d'un soluté chargé, un modèle électrostatique. Le choix de l'échelle de concentration dont dépend ${}^S \mu_i^{\ominus}$ est rarement motivé lors des calculs qui interprètent ${}^S \delta \mu_i^{\ominus}$ en fonction, par exemple, des variations de constante diélectrique du solvant. Nous voudrions montrer que cet aspect de la question est pourtant d'une grande importance.

Il est inutile de revenir sur le fait bien admis qu'un modèle électrostatique trop simple considérant un ion comme une sphère chargée et le solvant comme un milieu continu caractérisé par sa constante diélectrique est inapte à expliquer les grandeurs du type ${}^S \delta \mu_i^{\ominus}$. Si dans certains cas, comme nous le montrerons, la grandeur macroscopique D peut servir en première approximation à l'interprétation des grandeurs de transfert, ce n'est qu'à condition d'exprimer les concentrations dans une échelle qui reflète un modèle où, effectivement, la plus grande partie du solvant peut être considérée comme un milieu continu.

Pour expliciter la valeur du potentiel d'un soluté en solution idéale et en étudier les variations lors d'un changement de solvant, il est commode de se référer à un état gazeux idéal ou le soluté constitue un gaz parfait sous la pression d'une atmosphère.



Notons que nous ne distinguerons pas dans l'exposé qui va suivre, potentiel chimique et potentiel électrochimique (noté en général $\tilde{\mu}$).

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i \mathcal{F} \varphi$$

où φ est le potentiel intérieur de la phase dans laquelle se trouve l'ion i de charge z_i . Nos écritures ne seront correctes que dans la mesure où l'on sous-entend que les ions sont traités par couple, la phase restant à charge nulle et :

$$\tilde{\mu}_+ + \tilde{\mu}_- = \mu_+ + \mu_-$$

Nous essayerons de montrer que la construction d'un modèle d'ion solvaté au cours d'une suite d'étapes qui le conduisent de l'état gazeux à l'état idéal en solution peut se faire de différentes façons : celles-ci impliquent des grandeurs intermédiaires différentes et imposent une loi de variation du potentiel chimique en solution exprimée à l'aide d'échelles de concentration différentes.

1°) - Au cours de ce premier processus, envisageons le passage direct de l'état initial :

n moles de soluté i (gaz parfait - $p = 1 \text{ atm.}$ - $V = nRT$)

(Nous noterons μ^+ le potentiel chimique de i dans cet état de référence)

+ N moles de solvant S (volume $N \cdot V_s$ sous 1 atm.)

N étant un nombre de moles de solvant susceptible de conduire à une solution idéale. NV_s sera le volume final de cette solution si l'on admet que l'influence du soluté sur le volume du solvant est négligeable ($n \ll N$)

à l'état final :

Solution diluée idéale de i dans S .
 (Volume NV_s - concentration en i : $x_i \approx \frac{n}{N} - 1 \text{ atm.}$)

Au cours de cette transformation irréversible effectuée à pression et température constantes, les variations différentielles (les d sont des différentielles totales exactes au contraire des δ) du potentiel chimique G s'écrivent :

$$dG = - T \delta S' = \delta q - TdS$$

où S est l'entropie du système, S' l'entropie créée au cours de la transformation et q la chaleur échangée avec l'extérieur. A p et T constantes, celle-ci est égale à la variation d'enthalpie et on peut écrire pour cette transformation :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

En utilisant le formalisme des grandeurs d'excès, nous écrirons que la variation d'enthalpie libre du système se partage entre une partie idéale égale à $- T \Delta S^I$ et une partie d'excès ΔG^E .

L'entropie idéale de mélange est :

$$\Delta S^I = - R (N + n) (x_i \text{ Log } x_i + x_s \text{ Log } x_s)$$

et soulignons qu'en envisageant dans cette statistique toutes les particules qui composent le système, nous écartons la possibilité, pour la suite, d'en considérer une partie comme un milieu continu.

Avec : $n \ll N$

$$\Delta S^I \approx - RN \left(\frac{n}{N} \log \frac{n}{N} \right) = - Rn \log \frac{n}{N}$$

Le terme d'excès se partage entre soluté et solvant tel que :

$$\Delta G^E = n \mu_{ii}^E + N \mu_s^E$$

En solution idéale, le potentiel chimique d'excès du soluté atteint une valeur constante indépendante de la concentration, c'est-à-dire de n . Ceci traduit l'absence d'interaction entre les espèces dissoutes. Il n'en est pas de même pour μ_s^E : la part d'enthalpie libre d'excès due au solvant est en effet proportionnelle à n puisqu'elle reflète la modification de celui-ci par chaque molécule de soluté. Nous devons faire apparaître cette propriété en écrivant ce terme :

$$N \mu_s^E = n \mu_{is}^E$$

ou μ_{is}^E n'est plus le potentiel chimique d'excès du solvant, mais la part d'enthalpie libre d'excès qui lui est due rapportée à chaque mole de soluté. Il est important de faire apparaître cette forme si l'on ne veut pas voir disparaître ce terme lors de la dérivation partielle par rapport à n qui donnera le potentiel chimique de i dans la solution.

L'enthalpie libre de la solution idéale obtenue s'écrit donc :

$$G = n \mu_i^+ + N \mu_s^o + n \mu_{ii}^E + n \mu_{is}^E + nRT \log \frac{n}{N}$$

Et :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{N,p,T}$$

$$\frac{\partial}{\partial n} \left(n \log \frac{n}{N} \right) = 1 + \log \frac{n}{N} \quad \text{et en négligeant 1}$$

devant $\log \frac{n}{N}$ pour les petites valeurs de $\frac{n}{N} \neq x_i$,

$$\mu_i = \mu_i^+ + \mu_{ii}^E + \mu_{is}^E + RT \log x_i$$

On voit que :

$$\mu_i^{\text{ex}} = \mu_i^+ + \mu_{ii}^E + \mu_{is}^E$$

qu'on peut écrire plus simplement :

$$\mu_i^{\text{ex}} = \mu_i^+ + \mu_i^E$$

si l'on se souvient que le terme d'excès est en réalité la somme d'une partie interne due au soluté et d'une partie externe due au solvant.

2°) - Envisageons maintenant les étapes suivantes lors du processus de solvation :

a) De l'état initial I identique au précédent, passons à l'état II :

n moles de soluté i (gaz parfait - $V = NV_s$)

+ N moles de S (Volume NV_s sous une atmosphère)

Entre ces deux états, on observe une variation idéale de la contribution entropique du gaz et son enthalpie libre devient :

$$G_{II}(i) = n \mu_i^+ + nRT \log \frac{nRT}{NV_s}$$

b) A chaque ion ou molécule à l'état gazeux II, ajoutons des molécules de solvant pour le solvater jusqu'à ce que son potentiel chimique atteigne une valeur constante : ceci signifie que les dernières molécules ajoutées auront les propriétés, c'est-à-dire le potentiel chimique du solvant pur. En utilisant le modèle de SAMOILLOV, nous pouvons dire que cette couche de solvation est formée lorsque les énergies d'activation d'échange des molécules de solvant à sa périphérie sont celles rencontrées au sein du solvant pur. La particule solvatée ainsi formée est alors en équilibre thermodynamique avec celui-ci.

Ceci revient à considérer les particules et leurs couches de solvation comme un gaz parfait au sein du solvant avec lequel elles n'interagissent pas (voir L 1 p.372).

Si nous notons ${}^g \mu_{ii}^E$ la variation de potentiel chimique de i lors de sa solvation et ${}^g \mu_{is}^E$ la variation d'enthalpie libre des α moles de solvant nécessaires pour solvater une mole de soluté, l'enthalpie libre de la solution idéale obtenue peut s'écrire :

$$G = n \mu_i^+ + nRT \log \frac{nRT}{NV_s} + n {}^g \mu_{ii}^E + (n \alpha \mu_s^0 + n {}^g \mu_{is}^E) + (N - n \alpha) \mu_s^0$$

Donc :

$$\mu_i = \mu_i^+ + {}^g \mu_i^E + RT \log \frac{nRT}{NV_s}$$

en groupant, comme nous l'avons déjà fait, les deux termes d'excès :

$${}^g \mu_i^E = {}^g \mu_{ii}^E + {}^g \mu_{is}^E$$

La molarité de i dans la solution est sensiblement égale à $\frac{n}{NV_s}$ et :

$$\mu_i = \mu_i^+ + {}^g \mu_i^E + RT \log RT + RT \log c_i$$

Donc :

$$\mu_i^{\text{ec}} = \mu_i^+ + g \mu_i^E + RT \log RT$$

Si le soluté i est un ion, la particule solvatée possède un excès de charge électrique et l'addition du solvant de constante diélectrique D , que l'on peut considérer alors comme un milieu continu, provoque une variation du potentiel de i que nous noterons μ_i^{elec} :

$$\mu_i^{\text{ec}} = \mu_i^+ + g \mu_i^E + \mu_i^{\text{elec}} + RT \log RT$$

Ce processus qui envisage la majorité du solvant comme un milieu continu permet de séparer le terme représentant les interactions à longue distance. Dans celui-ci n'intervient aucune contribution entropique et l'on peut calculer μ_i^{elec} grâce à la formule qui donne le travail électrique de passage d'une sphère de rayon r_i et de charge z_i du vide à un milieu de constante diélectrique D :

$$\mu_i^{\text{elec}} = \frac{\mathcal{N} z_i^2 e^2}{2 r_i \epsilon_0 D} - \frac{1}{D}$$

Mais il faut bien souligner que dans cette expression le rayon r_i n'a pas de signification physique précise dans le cas qui nous intéresse : ce n'est pas, bien sûr, le rayon cristallographique de l'ion, mais un paramètre qui doit dépendre de celui-ci et de la structure électronique de la particule solvatée.

Comparons cette expression à celle donnée par GUGGENHEIM et FOWLER (L 1 p.373) pour le potentiel chimique d'une particule neutre en solution diluée idéale, soit, en conservant nos notations :

$$\frac{\mu_i}{\mathcal{N}} = - \chi_i + p\bar{v}_i - kT \log \phi_i + kT \log \frac{\mathcal{N}^{\circ} n}{\mathcal{N}_{Nv_s}}$$

$$\phi_i = \left(\frac{2 \pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot j(T)$$

représente le produit des fonctions de répartition relatives à la translation et aux degrés de liberté internes des molécules de soluté,

v_i et v_s : les volumes moléculaires du soluté et du solvant,

n et N : les nombres de moles.

χ_i est l'énergie potentielle de la particule de soluté comparée à celle de cette particule à l'infini. Le potentiel chimique du soluté à l'état gazeux sous la pression de une atmosphère est :

$$\frac{{}^g \mu_i}{N} = - k T \text{ Log } \phi_i + k T \text{ Log } \frac{1}{k T}$$

C'est-à-dire que :

$$\mu_i^+ = {}^g \mu_i = - RT \text{ Log } \phi_i + RT \text{ Log } \frac{1}{k T}$$

Pour une mole, l'expression initiale devient :

$$\begin{aligned} \mu_i &= - N \chi_i + p \bar{v}_i - RT \text{ Log } \phi_i + RT \text{ Log } \frac{N^n}{N v_s} \\ &= - N \chi_i + p \bar{v}_i + \mu_i^+ + RT \text{ Log } N k T + RT \text{ Log } \frac{n}{N v_s} \end{aligned}$$

Dans le cas d'une particule neutre, nous pouvons donc identifier :

$${}^g \mu_i^E \equiv - \chi_i + p \bar{v}_i$$

Cette quantité représente le travail réversible nécessaire pour introduire une mole de soluté dans la solution diluée, ou, ce qui revient au même, dans le solvant pur (66). Ce processus peut s'effectuer en deux étapes :

- Création d'une cavité dans le solvant par introduction d'une sphère indéformable de rayon déterminé qui correspond à une partie de ${}^g \mu_i^E$ que nous noterons μ_{ic} .
- La sphère est amenée à un potentiel qui détermine la valeur des interactions avec les molécules voisines de solvant. Nous admettrons que la quantité notée μ_{ii} représente la somme des interactions du type dipôle-dipôle, dispersion et éventuellement ion-dipôle. Dans le cas d'un ion, il faut ajouter les interactions à longue distance pour lesquelles le milieu peut être considéré comme un diélectrique continu :

$${}^g \mu_i^E + \mu_i^{\text{élec}} = \mu_{ic} + \mu_{ii} + \mu_i^{\text{élec}}$$

Changements de milieu -

Les relations précédentes nous permettent d'établir facilement les formules suivantes :

$$s \delta \mu_i^{\text{ex}} = s \delta \mu_i^E$$

Et :

$$s \delta \mu_i^{\text{ec}} = s \delta {}^g \mu_i^E + s \delta \mu_i^{\text{élec}}$$

$$= s \delta {}^g \mu_i^E + \frac{\mathcal{N} z_i^2 e^2}{2 \epsilon_0} s \delta \frac{1}{r_i D}$$

Le deuxième modèle que nous avons envisagé offre un intérêt particulier dans le cas de l'étude des mélanges hydroorganiques : en effet,

lorsque ceux-ci sont riches en eau, on peut admettre que la solvation des ions fait intervenir exclusivement des molécules d'eau : dans ces conditions :

$$s \delta g \mu_i^E = 0$$

Le paramètre r_i peut être considéré comme identique dans tous ces milieux. Il reste :

$$s \delta \mu_i^{ec} = \frac{N^2 z_i^2 e^2}{2 r_i \epsilon_0} \quad s \delta \frac{1}{D}$$

C'est ce que nous nous attacherons à vérifier, sans oublier qu'il s'agit d'une approximation assez grossière.

Ce résultat va à l'encontre de ceux obtenus par plusieurs auteurs qui ont évalué au moyen d'extrapolations extrathermodynamiques les valeurs de $s \delta \mu_i^E$ où i est le proton et s les mélanges eau-méthanol (67) (68). Ceux-ci trouvent en effet, même pour les mélanges contenant peu de méthanol (10 % en poids), des valeurs de $s \delta \mu_i^E$ négatives pour les cations, alors que D diminue (pour les anions $s \delta \mu_i^E > 0$). La seule possibilité de conciliation avec notre théorie, consiste à envisager un paramètre r_i qui puisse prendre des valeurs négatives, éventualité purement abstraite qu'il est difficile de justifier à l'aide d'un modèle.

Seul l'accord assez satisfaisant avec l'expérience que nous avons constaté (nous le montrerons plus loin), nous incite à défendre une représentation dont il est facile de souligner la nature très simpliste ; en particulier, dans le cas d'une solvation préférentielle par l'eau, nous avons posé :

$$s \delta g \mu_i^E = 0$$

Nous avons vu que :

$$^g \mu_i^E = \mu_{ic} + \mu_{ii}$$

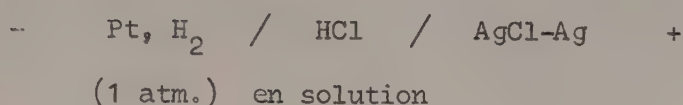
Or si $^s \delta \mu_{ii} = 0$ paraît être une hypothèse acceptable, les interactions entre l'ion et les molécules d'eau voisines restant identiques lors d'un changement de solvant, il n'en est pas de même de celle qui consiste à poser :

$$^s \delta \mu_{ic} = 0$$

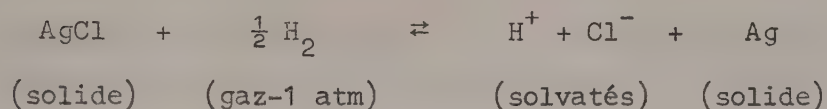
Le travail nécessaire à la formation d'une cavité dans le solvant est en effet directement lié à la structure de ce dernier et nous connaissons l'importance d'une faible addition de solvant organique dans l'eau sur les variations de structure de celle-ci.

IV - GRANDEURS DE TRANSFERT DU COUPLE (H^+ , Cl^-)

L'étude de la cellule galvanique, de force électromotrice à courant nul sE ,



au sein de laquelle est mis en jeu l'équilibre :



peut se faire dans différents solvants. Pour chacun, il existe une force électromotrice normale :

$$^sE^{\ominus} = \lim_{[HCl] \rightarrow 0} ({}^sE + 2 k \log [HCl])$$

qui est, par définition, le potentiel normal de l'électrode Ag-AgCl puisqu'on prend, dans tous les milieux, le potentiel normal de l'électrode à hydrogène comme origine.

Les ions Cl^- et H^+ solvatés sont les seules particules d'activité variable au sein du système : aussi, lors d'un changement de milieu solvant, seuls leurs potentiels chimiques interviendront dans l'expression de l'enthalpie libre normale de transfert de l'équilibre :

$$\Delta G_t^{\ominus} = {}^s\delta \quad \Delta G^{\ominus} = {}^s\delta \quad (\mu_{H^+}^{\ominus} + \mu_{Cl^-}^{\ominus})$$

Pour une cellule galvanique :

$$\Delta G^{\ominus} = - z \cdot \mathcal{F} \cdot E^{\ominus} \quad \text{Avec ici : } z = + 1$$

Donc :

$$s \delta (\mu_{H^+}^{\ominus} + \mu_{Cl^-}^{\ominus}) = -F s \delta E^{\ominus} (AgCl - Ag)$$

Ou :

$$\begin{aligned} g_t (H^+) + g_t (Cl^-) &= - \frac{F}{2,303 RT} s \delta E^{\ominus} (AgCl - Ag) \\ &= - \frac{s \delta E^{\ominus} (AgCl - Ag)}{k} \end{aligned}$$

Pour l'équilibre envisagé $\sum_i \nu_i = 2$ et les grandeurs qui nous intéressent dépendent de l'échelle de concentration. Le tableau V donne les valeurs de ces grandeurs dans les échelles molaires et des fractions molaires, avec entre elles les relations suivantes :

$$E^{\ominus x} (AgCl-Ag) = E^{\ominus c} (AgCl-Ag) - 2 k \log \frac{1000 \rho_o}{M_{XY}}$$

$$\Delta G_t^{\ominus x} = \Delta G_t^{\ominus c} + 4,606 RT s \delta \log \frac{1000 \rho_o}{M_{XY}}$$

$$g_t^x (H^+) + g_t^x (Cl^-) = g_t^c (H^+) + g_t^c (Cl^-) + 2 s \delta \log \frac{1000 \rho_o}{M_{XY}}$$

Interprétation

Comme nous l'avons vu, nous pouvons admettre que seule une variation de potentiel électrique explique la variation de $s \delta (\mu_{H^+}^{\ominus} + \mu_{Cl^-}^{\ominus})$, dans les milieux riches en eau.

Alors :

$$s \delta E^{\ominus c} (AgCl-Ag) = \frac{-\mathcal{N} \cdot e^2}{2 F \epsilon_o r_{+}} s \delta \frac{1}{D}$$

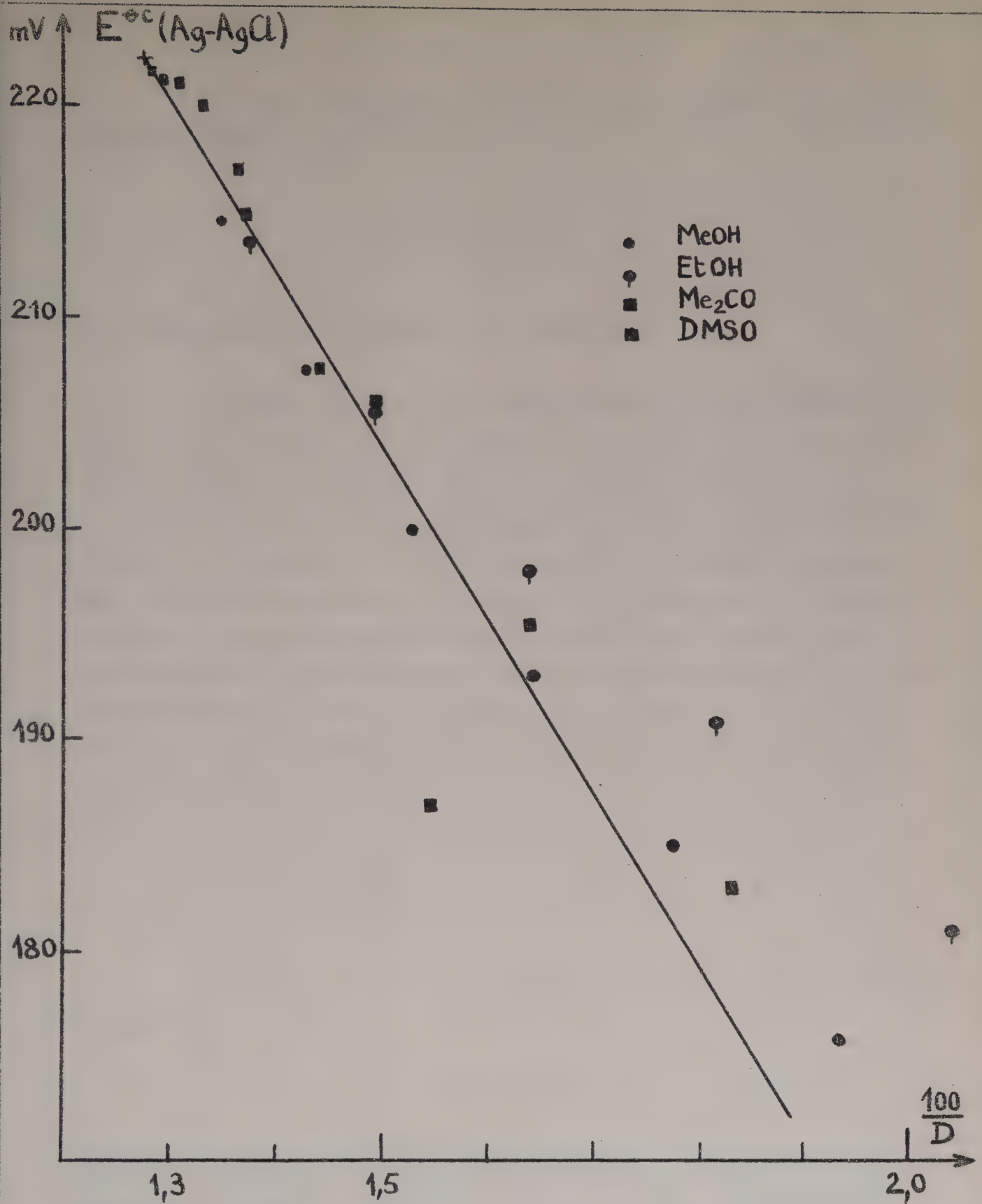


Fig. 8- Potentiels normaux de l'électrode Ag-AgCl en fonction de l'inverse de la constante diélectrique des mélanges hydroorganiques.

E^{ec} varie linéairement avec $\frac{1}{D}$ et $r_{\pm}$ est un paramètre moyen caractéristique du couple (H^+ , Cl^-) tel que :

$$\frac{1}{r_{\pm}} = \frac{1}{r_{\text{H}^+}} + \frac{1}{r_{\text{Cl}^-}}$$

($r_{\pm}$: demi-rayon moyen du cation et de l'anion)

La figure 8 montre que les points représentatifs des mélanges étudiés se groupent d'une façon assez satisfaisante autour d'une droite dans la région supérieure du graphique. Dès que les solvants contiennent 40 % en poids de méthanol, éthanol ou acétone, on constate une dispersion importante. Les points figuratifs du mélange eau-DMSO révèlent le comportement bien particulier de ce solvant : la faible variation de la constante diélectrique dans les milieux riches en eau fait qu'ils se resserrent près de l'origine relative à l'eau pure. La faible variation de E^{ec} dans ce domaine, même si la précision des mesures n'est pas suffisante pour qu'on puisse en tirer des conclusions sur la valeur de la pente, est bien conforme à notre hypothèse générale : cette vérification obtenue dans un domaine de variations bien différent de celui des trois autres solvants nous semble être un argument intéressant.

A 25°C :

$$\frac{N_e^2}{2 F \epsilon_s} = 7,20 \times 10^{-10} \text{ V} \cdot \text{m}$$

La pente de la droite nous permet de calculer une valeur pour le paramètre $r_{\pm}$:

$$r_{\pm} \approx 0,9 \text{ \AA}$$

soit, pour chaque ion, un rayon caractéristique de l'ordre de 1,8 $\text{\AA}$. Même si cet ordre de grandeur est acceptable, nous ne pouvons y attacher beaucoup d'importance : cette valeur qui est celle du rayon cristallographique de l'anion Cl^- ne saurait avoir de signification précise dans le cas de H^+ .

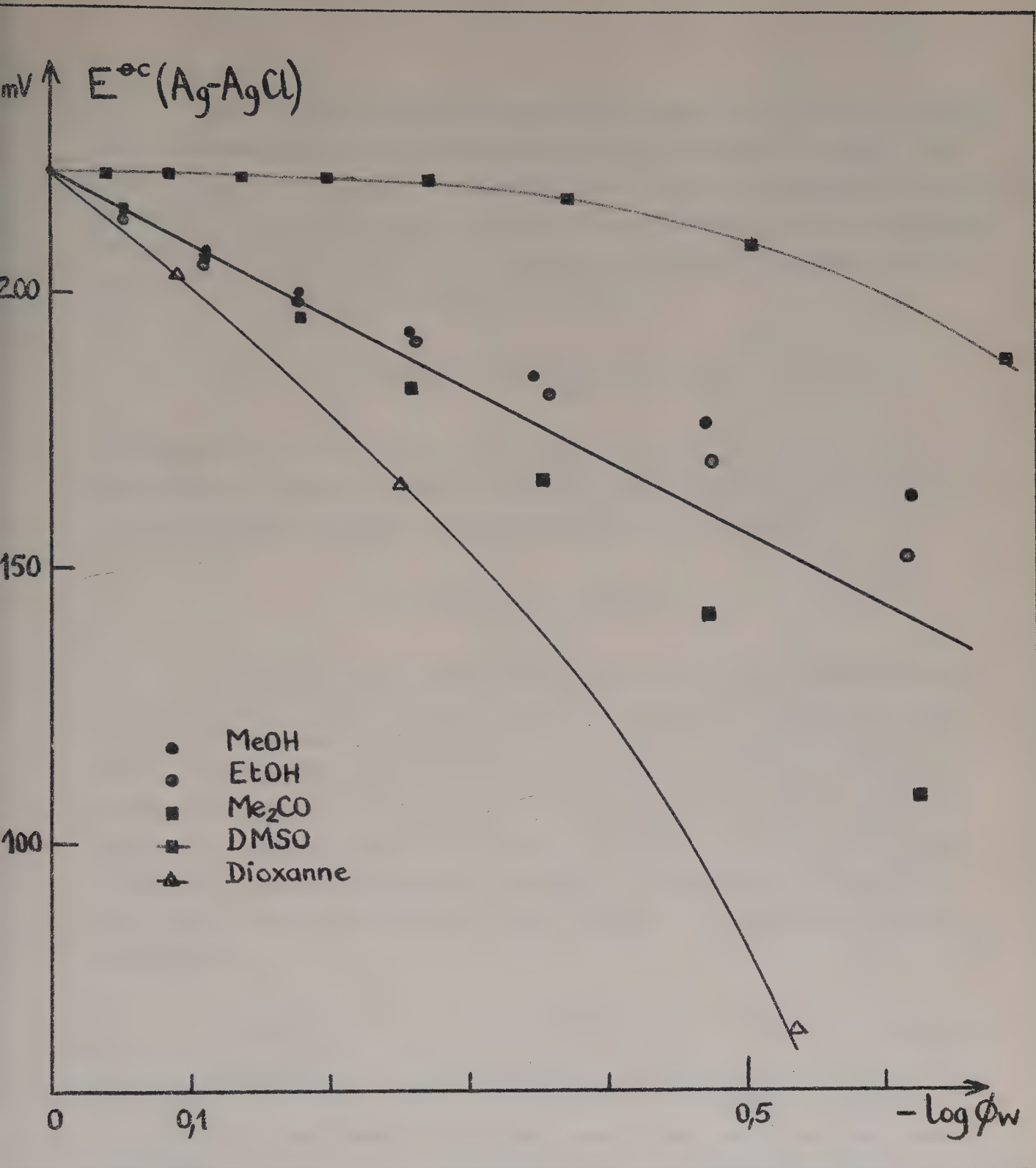


Fig. 9- POTENTIELS NORMAUX DE L'ELECTRODE Ag-AgCl EN FONCTION DU LOGARITHME DE LA FRACTION EN VOLUME D'EAU DANS LES MELANGES HYDROORGANQUES.

Dans leur importante discussion concernant les potentiels normaux de l'électrode Ag-AgCl en milieux hydroorganiques, FEA KINS et FRENCH (69) montraient que la meilleure corrélation était obtenue en portant $^S E^{\Theta C}(\text{AgCl-Ag})$ en fonction de $\log \phi_w$, où ϕ_w est la fraction en volume d'eau dans le mélange. L'explication d'une telle relation implique une variation du potentiel chimique de l'eau dans les mélanges de la forme :

$$^S \mu(\text{H}_2\text{O}) = \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}) + RT \log \phi_w$$

et considère que l'enthalpie libre normale de transfert des ions est égale à celles des n molécules d'eau de leurs couches de solvation, toujours dans l'optique d'une solvation préférentielle par ces molécules :

$$\Delta G_t^{\Theta C} = n \ ^S \delta \ \mu(\text{H}_2\text{O})$$

La figure 9 montre que cette explication ne peut concerner les mélanges eau-DMSO : les points représentatifs de ceux-ci s'écartent en effet largement de la droite qui caractérise assez bien les autres mélanges étudiés. L'écart peut s'expliquer, entre autre, par le fait que les mélanges eau-DMSO ne répondent sûrement pas à la loi idéale en fraction volumique écrite plus haut ; signalons que d'autres corrélations étudiées par FEA KINS et FRENCH et qui font intervenir l'activité de l'eau dans les mélanges ne conviennent pas mieux que celle-ci pour expliquer le comportement des mélanges eau-DMSO.

La figure 10 qui montre les variations de $\Delta G_t^{\Theta x}(\text{HCl})$ en fonction de la fraction molaire en solvant organique fait apparaître une déformation importante de la courbe relative aux mélanges eau-EtOH dans la région $x_s = 0,1$: même sans support théorique, nous pouvons penser que cette anomalie marquée est due à une non-idéalité d'origine structurale que nous savons particulièrement importante dans le cas de ces mélanges.

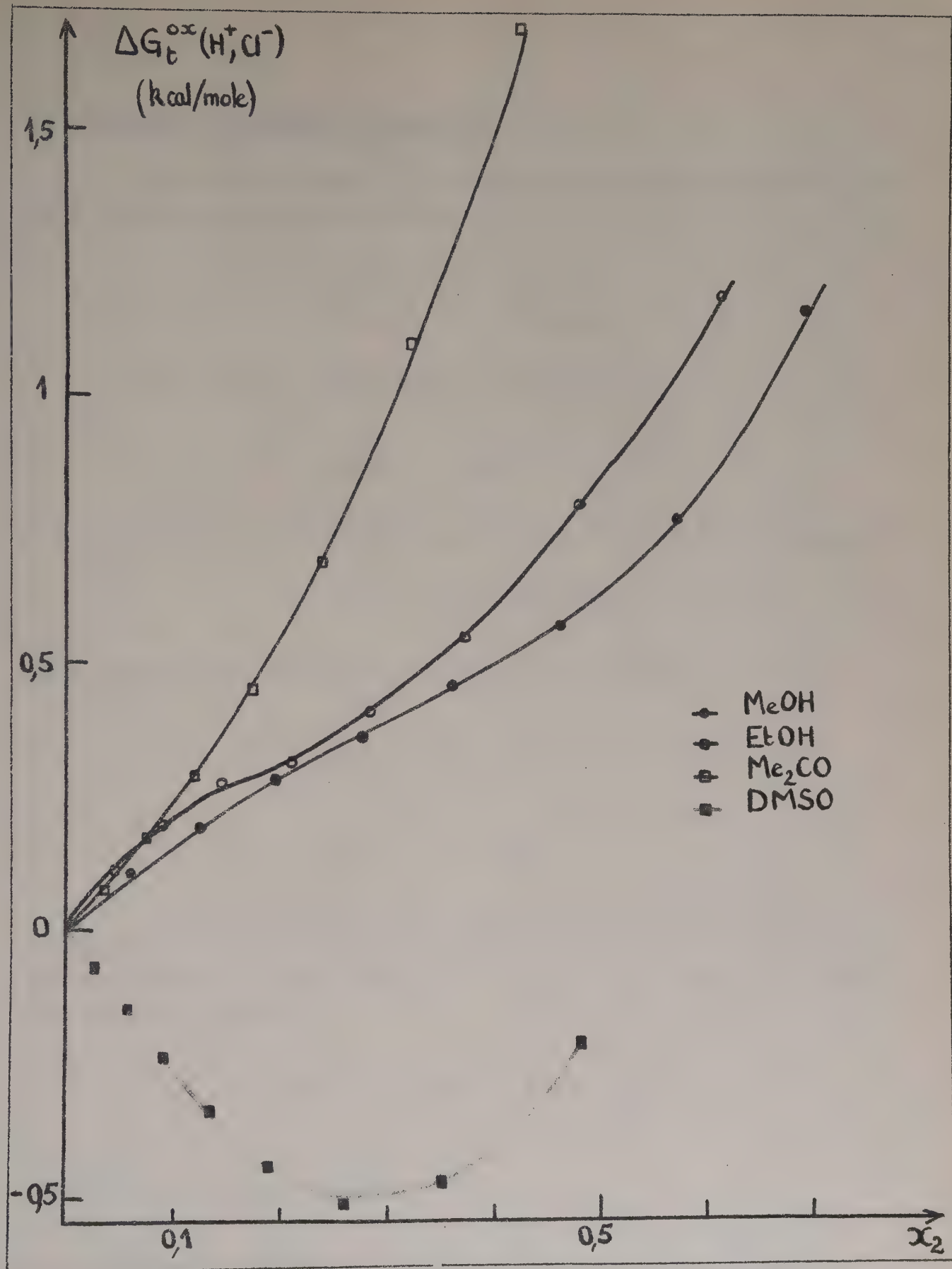


Fig. - 10- Variation de l'enthalpie libre normale de transfert du couple (H^+, Cl^-) avec la fraction molaire de solvant organique dans les mélanges.

V - GRANDEURS DE TRANSFERT DU COUPLE (Ag^+ , Cl^-)

Dans chaque solvant S, il existe un équilibre de solubilité du sel très peu soluble AgCl qui peut s'écrire :



La constante thermodynamique de cet équilibre est :

$$^{\text{S}}K (\text{AgCl}) = ^{\text{S}}a (\text{Ag}^+) \cdot ^{\text{S}}a (\text{Cl}^-)$$

où $^{\text{S}}a$ représente l'activité des ions en solution saturée dans le solvant S.

$$\Delta^{\text{S}}G^{\ominus} = - RT \text{Log } ^{\text{S}}K (\text{AgCl})$$

et l'enthalpie libre normale de transfert de cet équilibre est donc :

$$\Delta G_t^{\ominus} = ^{\text{S}}\delta \left(\mu_{\text{Ag}^+}^{\ominus} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\ominus} \right) = 2,303 RT ^{\text{S}}\delta \text{ pK} (\text{AgCl})$$

$$\text{Et : } g_t (\text{Ag}^+) + g_t (\text{Cl}^-) = ^{\text{S}}\delta \text{ pK} (\text{AgCl})$$

Le tableau VI donne les grandeurs de transfert qui caractérisent cet équilibre dans les milieux étudiés pour les échelles molaires et des fractions molaires. Puisque dans ce cas $\sum_i \nu_i = 2$, il existe entre elles les relations suivantes :

$$\text{pK}^{\text{X}} (\text{AgCl}) = \text{pK}^{\text{C}} (\text{AgCl}) + 2 \log \frac{1000 \rho_o}{M_{\text{XY}}}$$

et par application de l'opérateur $^{\text{S}}\delta$:

$$g_t^{\text{X}} (\text{Ag}^+) + g_t^{\text{X}} (\text{Cl}^-) = g_t^{\text{C}} (\text{Ag}^+) + g_t^{\text{C}} (\text{Cl}^-) + 2^{\text{S}}\delta \log \frac{1000 \rho_o}{M_{\text{XY}}}$$

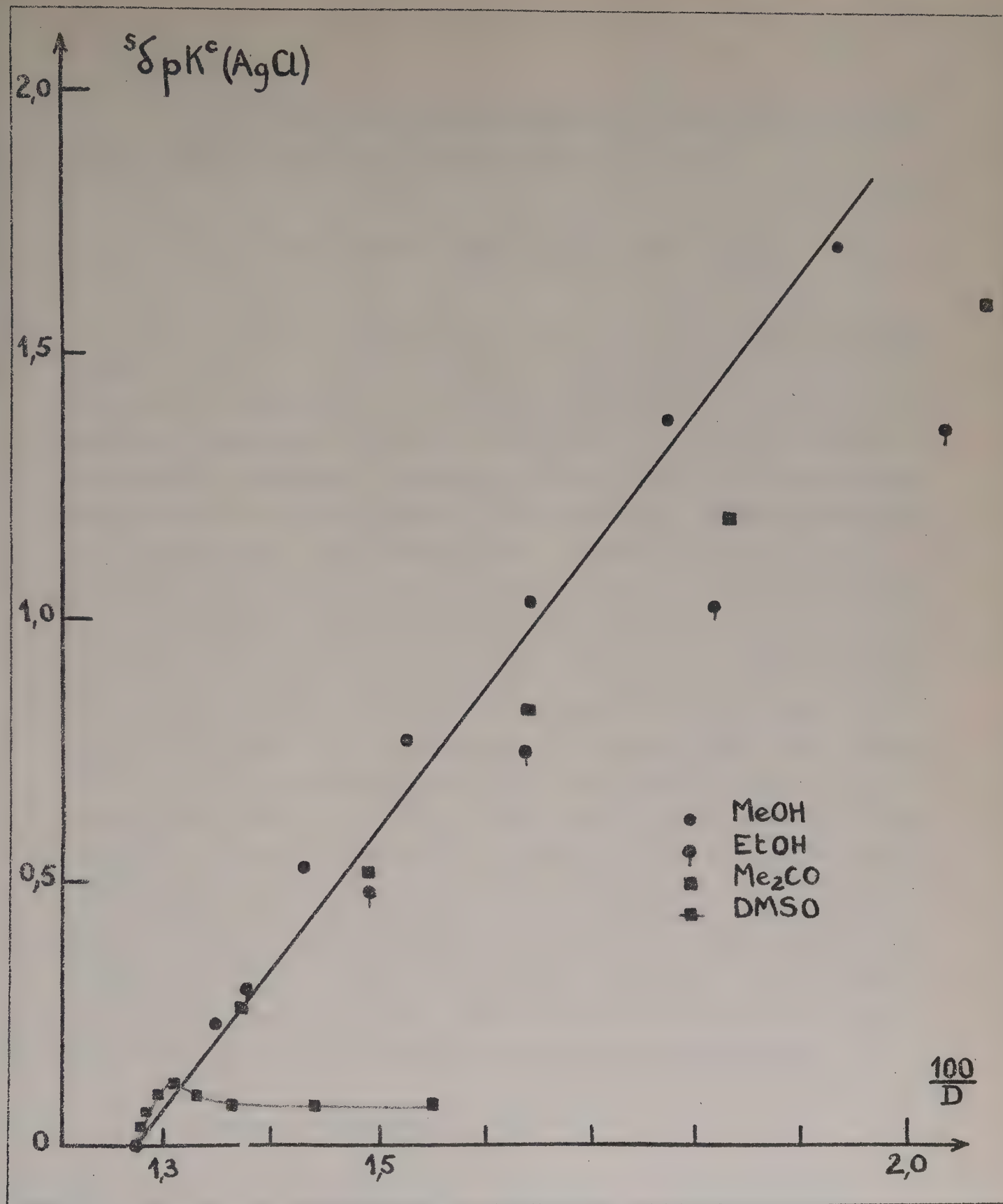


Fig. 11 - PRODUIT DE SOLUBILITE DE AgCl EN FONCTION DE L'INVERSE DE LA CONSTANCE DIELECTRIQUE DES MELANGES HYDROORGANIQUE.

Avec le modèle déjà utilisé, nous pouvons décrire les variations de pK^C , grandeur relative à l'échelle molaire :

$$s \delta pK^C (AgCl) = \frac{\mathcal{N} \cdot e^2}{2 \cdot 2,303 RT \cdot \epsilon_0 \cdot r_{\pm}} \quad s \delta \frac{1}{D}$$

où $r_{\pm}$ est le paramètre relatif au couple (Ag^+ , Cl^-) défini comme précédemment dans le cas de HCl . La figure 11 montre les variations de $s \delta pK^C (AgCl)$ en fonction de l'inverse de la constante diélectrique des milieux. Nous observons des écarts appréciables à la droite que nous avons tracée pour les mélanges eau-éthanol, eau-méthanol et eau-acétone dès que ceux-ci contiennent plus de 20 % en poids de solvant organique ; ces écarts sont d'ailleurs beaucoup plus importants que ceux observés sur la figure 8 relative au couple (H^+ , Cl^-) l'échelle adoptée étant ici plus petite (une unité de pK correspond à environ 60 mV). Cependant, comme pour HCl , aux faibles variations de constante diélectrique des mélanges eau-DMSO riches en eau correspondent de faibles variations de $pK^C (AgCl)$. Ce fait, observé dans les deux cas, est particulièrement marquant et nous incite à penser que dans un domaine restreint au début de la gamme des mélanges eau-solvant organique, la constante diélectrique macroscopique du milieu est peut-être susceptible d'expliquer les variations du potentiel normal des ions en solution. Encore faut-il que ce potentiel normal se réfère à l'échelle des concentrations molaires : l'exemple des mélanges eau-DMSO est là aussi très caractéristique et montre que les variations de cette grandeur relative à l'échelle des fractions molaires est impossible à rapprocher de celles de $\frac{1}{D}$ ($s \delta E^{ex} (AgCl-Ag) > 0$ et $s \delta pK^X (AgCl) < 0$, au contraire de ce qui est observé dans les autres mélanges). Il est possible que la valeur significative de D puisse être conservée à travers un modèle moins simple et moins critiquable que celui que nous avons proposé.

Calculons le paramètre $r_{\pm} (Ag^+, Cl^-)$:

$$\text{A } 25^\circ C : \quad \frac{\mathcal{N} e^2}{4,606 RT \epsilon_0} = 1,22 \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

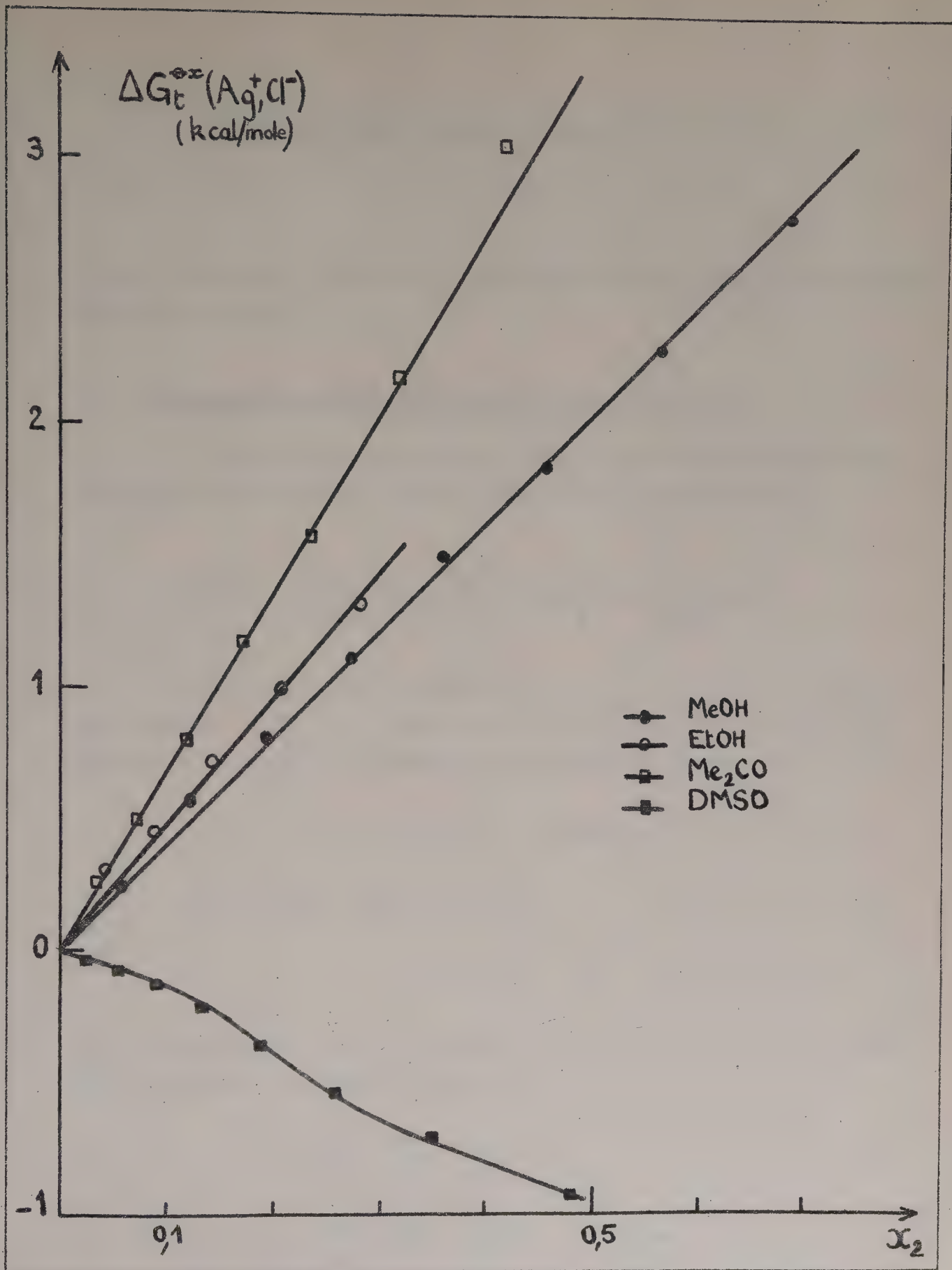


Fig. 12 - VARIATION DE L'ENTHALPIE LIBRE NORMALE DE TRANSFERT DU COUPLE (Ag^+ , Cl^-) AVEC LA FRACTION MOLAIRE DE SOLVANT ORGANIQUE DANS LES MELANGES.

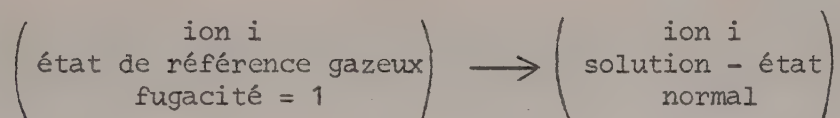
La pente de la droite moyenne conduit à :

$$r_{\pm} = 0,46 \text{ \AA}$$

valeur qui ne peut, là non plus, s'identifier à celles des rayons cristallographiques des ions.

VI - COMPARAISON DES GRANDEURS DE TRANSFERT DE Ag^+ ET DE H^+

L'intensité de la solvatation d'un ion peut être caractérisée par la variation de son enthalpie libre au cours de la transformation :



Cette variation est parfois notée $\Delta G_{\text{hydr}}^{\ominus}(i)$ (70) ou d'une façon plus générale $\Delta G_{\text{solv}}^{\ominus}(i)$; nous pensons que cette notation devrait être réservée à la variation d'enthalpie libre normale de la réaction :



Nous noterons cette variation :

$$\alpha_i^{\ominus} = \mu_i^{\ominus} - \mu_i^{+}$$

et l'appellerons potentiel réel normal de l'ion i en solution ; nos notations conduisent aux égalités suivantes :

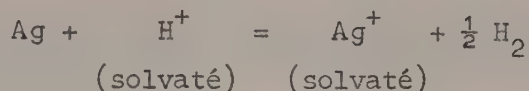
$$\alpha_i^{\text{ex}} = \mu_i^{\text{E}}$$

$$\alpha_i^{\text{ec}} = g \mu_i^{\text{E}} + \mu_i^{\text{élec}} + RT \log RT$$

Dans un solvant, l'étude des équilibres précédents qui mettent en jeu les couples d'ions (H^+ , Cl^-) et (Ag^+ , Cl^-) en solution, permet d'accéder à la différence :

$$\Delta G^\ominus (Ag^+, Cl^-) - \Delta G^\ominus (H^+, Cl^-)$$

qui caractérise la réaction :



$$\Delta^S G^\ominus (Ag^+, Cl^-) - \Delta^S G^\ominus (H^+, Cl^-) = {}^S \mu^\ominus (Ag^+) - {}^S \mu^\ominus (H^+) + \frac{1}{2} \mu^+(H_2) - \mu^\circ(Ag)$$

Pour un changement de solvant, il vient :

$${}^S \delta \Delta G^\ominus (Ag^+, Cl^-) - {}^S \delta \Delta G^\ominus (H^+, Cl^-) = {}^S \delta \mu^\ominus (Ag^+) - {}^S \delta \mu^\ominus (H^+)$$

En partant des grandeurs de transfert, on peut écrire directement :

$$\Delta G_t^\ominus (Ag^+, Cl^-) = {}^S \delta [\mu^\ominus (Ag^+) + \mu^\ominus (Cl^-)]$$

$$\Delta G_t^\ominus (H^+, Cl^-) = {}^S \delta [\mu^\ominus (H^+) + \mu^\ominus (Cl^-)]$$

$$\text{Et : } \Delta G_t^\ominus (Ag^+, Cl^-) - \Delta G_t^\ominus (H^+, Cl^-) = {}^S \delta [\mu^\ominus (Ag^+) - \mu^\ominus (H^+)]$$

$$\text{Remarquons que : } {}^S \delta \alpha_i^\ominus = {}^S \delta \mu_i^\ominus$$

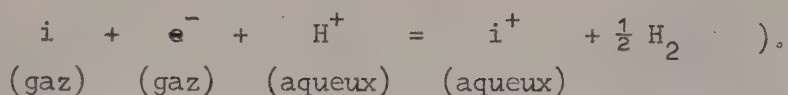
La différence ${}^W \alpha^\ominus (Ag^+) - {}^W \alpha^\ominus (H^+)$ est connue dans l'eau ; on peut dire que l'ion H^+ est plus fortement solvaté que l'ion Ag^+ puisque :

$${}^W \alpha^\ominus (Ag^+) - {}^W \alpha^\ominus (H^+) = - 217,97 - (- 363,98) = 146 \text{ kcal/mole}$$

(Ces valeurs sont celles données par NOYES dans son importante mise au point, (70). Avec les notations de cet auteur :

$$\begin{aligned} {}^w \alpha^{\ominus} (\text{Ag}^+) - {}^w \alpha^{\ominus} (\text{H}^+) &= \Delta G_{\text{hydr}}^{\ominus} (\text{Ag}^+) - \Delta G_{\text{hydr}}^{\ominus} (\text{H}^+) \\ &= \Delta G_{\text{conv}}^{\ominus} (\text{Ag}^+) - \Delta G_{\text{conv}}^{\ominus} (\text{H}^+) \end{aligned}$$

$\Delta G_{\text{conv}}^{\ominus}$ étant la grandeur dite "conventionnelle" donnée dans la table et qui correspond à la réaction :



La grandeur expérimentale $\Delta G_t^{\ominus} (\text{Ag}^+, \text{Cl}^-) - \Delta G_t^{\ominus} (\text{H}^+, \text{Cl}^-)$ nous permet donc de voir comment évolue, lors de l'addition d'un solvant, cette valeur qui chiffre, en quelque sorte, la différence d'hydratation des ions Ag^+ et H^+ .

En divisant par 2,303 RT :

$$g_t (\text{Ag}^+) - g_t (\text{H}^+) = \frac{{}^s \delta [\alpha^{\ominus} (\text{Ag}^+) - \alpha^{\ominus} (\text{H}^+)]}{2,303 \text{ RT}}$$

Sur la figure 13, cette différence est portée en fonction de la fraction molaire des différents solvants organiques dans les mélanges étudiés. Notons qu'elle ne dépend pas de l'échelle de concentration, contrairement à chacun de ses termes :

$$\mu^{\ominus \text{ex}} (\text{Ag}^+) - \mu^{\ominus \text{c}} (\text{Ag}^+) = \mu^{\ominus \text{ex}} (\text{H}^+) - \mu^{\ominus \text{c}} (\text{H}^+) = \text{RT Log } \frac{1000 \rho^{\circ}}{M_{\text{XY}}}$$

Donc :

$$\mu^{\ominus \text{ex}} (\text{Ag}^+) - \mu^{\ominus \text{ex}} (\text{H}^+) = \mu^{\ominus \text{c}} (\text{Ag}^+) - \mu^{\ominus \text{c}} (\text{H}^+)$$

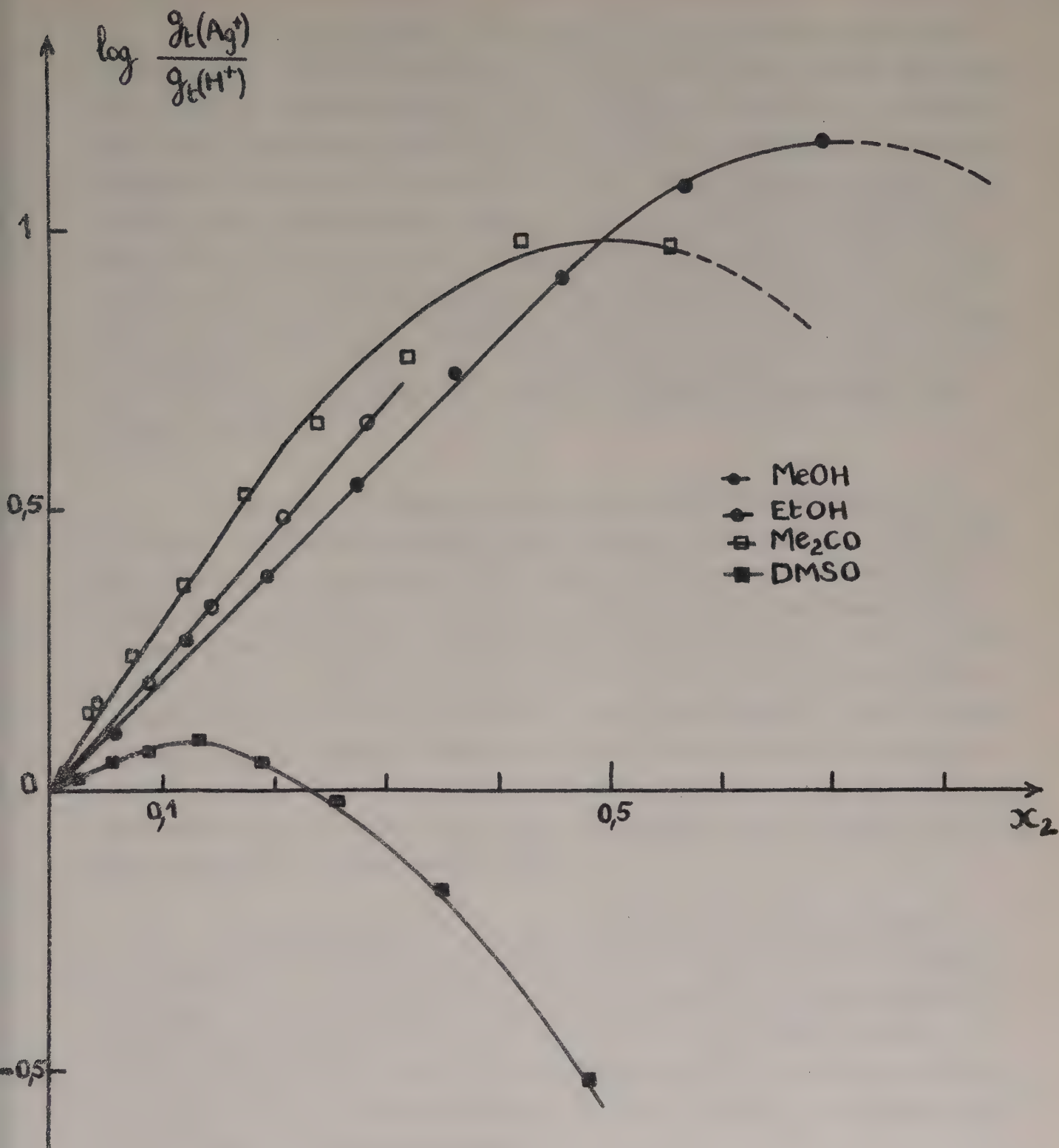


Fig. 13 - VARIATION DE LA SOLVATATION RELATIVE DES IONS Ag^+ et H^+ AVEC LA FRACTION MOLAIRE DE SOLVANT ORGANIQUE DANS LES MELANGES.

Les valeurs positives croissantes de cette quantité montrent que la différence des potentiels chimiques réels croît avec l'addition des quatre sortes de solvant organique. Dans les mélanges eau-méthanol, les auteurs (67) (68), s'accordent pour attribuer au potentiel chimique de H^+ une valeur inférieure à celle qu'il possède dans l'eau : cette augmentation de la "basicité" étant sans doute due essentiellement aux perturbations apportées à la structure de l'eau lors de l'addition de solvant organique, nous pouvons penser qu'elle se produit également avec l'acétone et, à fortiori, avec le DMSO dont les propriétés d'accepteur de proton sont marquées. Donc, le potentiel chimique de H^+ décroît plus vite que celui de Ag^+ , ceci restant vrai pour presque toute la gamme des mélanges eau-méthanol, eau-éthanol et eau-acétone étudiés.

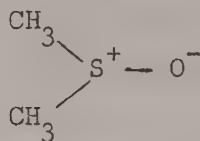
Mais avec le DMSO, un maximum est atteint à partir duquel la décroissance du potentiel chimique de Ag^+ est plus rapide que celle concernant H^+ ; pour la fraction molaire 0,25, l'écart redevient ce qu'il était dans l'eau. Pour les valeurs négatives de $g_t(Ag^+) - g_t(H^+)$, cet écart diminue encore, l'ion Ag^+ tendant à devenir aussi fortement solvaté que H^+ . (Il faut souligner que si l'on remarque que $2,3 RT = 1,37$ kcal/mole, on voit que les potentiels réels des deux ions restent encore très différents dans le milieu le plus riche en DMSO que nous ayons étudié). Remarquons que les courbes relatives au méthanol et à l'acétone passent également par un maximum vers des pourcentages plus élevés : l'effet est donc analogue pour les quatre solvants, mais beaucoup plus marqué avec le DMSO.

On sait que Ag^+ est fortement solvaté dans des liquides tels que l'acétonitrile (71) (72) ou l'acétone (73), des liaisons covalentes pouvant se former ; dans l'eau même, une enthalpie d'hydratation anormalement basse montre qu'il se forme des complexes tels que $Ag(H_2O)_2^+$ (70). Cependant, lorsqu'on connaît la grande affinité du DMSO pour H^+ , il nous semble intéressant d'insister sur l'affinité concurrente qu'il présente d'une façon précoce pour Ag^+ dans les mélanges eau-DMSO.

FEAKINS, utilisant les valeurs qu'il a déterminées pour les énergies de transfert de H^+ (67) de l'eau aux mélanges eau-méthanol, en déduit

celles du cation Ag^+ (74) qu'il trouve plus faibles que celles des alcalins : il y a stabilisation préférentielle de ce cation qui possède une structure électronique d^{10} dont l'effet d'écran, face à l'oxygène donneur, est moindre que celui d'une structure s^2 ou s^2p^6 ; de plus, la charge négative plus importante et plus polarisable portée par les oxygènes dans les mélanges eau-méthanol favoriserait le caractère covalent de la liaison avec Ag^+ . Le problème se pose ici de façon différente : H^+ et Ag^+ sont deux "acides" typiquement opposés, suivant la classification de PEARSON (75) ; le premier n'étant pas polarisable, alors que le second l'est fortement. Il nous semble que la grande affinité du DMSO pour ces deux cations s'explique par les deux centres donneurs d'électron qu'il possède :

- L'atome d'oxygène, centre de forte densité électronique, peu polarisable, bien représenté par la formule limite :



se lie fortement au proton.

- Dans une formule faisant intervenir une double liaison de type $(p \rightarrow d)_{\pi}$ entre O et S, l'atome de soufre qui possède une paire d'électrons libres peut fonctionner comme centre donneur fortement polarisable. C'est le cas des complexes que donne le DMSO avec le palladium (76), et nous croyons qu'il en est de même avec Ag^+ . Le caractère déjà signalé du DMSO (77), de donneur ambivalent d'électron face aux acides "durs" et "mous" (75), semble être confirmé par cet exemple.

VII - DISSOCIATION DES ACIDES ACETIQUE ET BENZOIQUE

Les mesures publiées de constantes de dissociation d'acides en milieux hydroorganiques sont nombreuses : d'un point de vue purement pratique, il est souvent nécessaire d'ajouter un solvant organique dans l'eau pour accroître la solubilité de la molécule étudiée. Les valeurs obtenues n'ont souvent qu'un intérêt comparatif, car les mesures précises posent de nombreux problèmes théoriques et pratiques.

Les méthodes conductométriques très précises sont particulièrement longues et délicates à mettre en oeuvre ; il en est de même de celles qui étudient les piles sans jonction liquide comportant une électrode à hydrogène. On ne peut pourtant pas s'en affranchir si l'on veut définir une échelle de pH précise dans un milieu donné et ensuite utiliser des solutions tampons dans ce milieu pour l'étalonnage du couple électrode de verre/électrode au calomel. Des tampons ont été définis par la méthode du National Bureau of Standards dans les mélanges eau-méthanol, grâce aux travaux de BATES et coll. (78) (L 9), et dans les mélanges eau-éthanol, grâce à ceux de DE LIGNY et coll. (79). Aussi, les constantes de dissociation des acides acétique et benzoïque sont-elles connues avec une grande précision dans ces deux séries de mélanges (voir résultats).

Nous avons voulu, à fin de comparaison, accéder aux valeurs de ces constantes dans les mélanges eau-acétone et eau-DMSO. La méthode utilisée, décrite plus loin, est en quelque sorte un compromis basé sur l'utilisation d'une électrode de verre dans une pile sans jonction : on peut ainsi, assez facilement, obtenir des résultats d'une précision acceptable.

De nombreuses théories ont été proposées pour expliquer les variations du pK d'un acide faible lorsqu'on ajoute un solvant organique dans l'eau. Une étude critique faite récemment par JUILLARD (80) montre qu'aucune n'est satisfaisante.

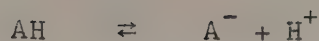
Les nombreuses déterminations de REYNAUD (81) (82) dans une série de mélanges hydroorganiques riches en eau ont également permis de montrer les limites de l'utilisation d'un modèle électrostatique : en effet, l'équation d'HIROMI qui précise la configuration de charge à l'intérieur des espèces en équilibre ne permet guère d'améliorer les résultats obtenus avec le classique modèle sphérique.

Deux critiques fondamentales peuvent être faites à la plupart des explications classiques proposées :

- On néglige l'influence de la molécule non dissociée sur le déplacement de l'équilibre de dissociation lors de son transfert ; seul le travail électrique des ions est pris en considération. C'est l'avantage de l'approche du problème par les grandeurs thermodynamiques de transfert de bien faire apparaître l'importance de toutes les espèces : les travaux déjà anciens de BJERRUM et LARSSON (64), HALFORD (63), KOLTHOFF, LINGANE et LARSON (62) qui abordaient ainsi la question, montraient le bon accord obtenu entre grandeurs calculées et mesurées. IZMAILOV et coll., au cours de nombreux travaux, ont de la même façon déterminé les contributions des différentes espèces en équilibre. Récemment, GABORIAUD (83) a insisté sur l'importance des variations de solubilité de certains indicateurs dans les mélanges eau-méthanol.

- Aucun modèle électrostatique simple ne permet l'évaluation des énergies de solvation des ions. La connaissance de la configuration de charge dans les ions organiques ne saurait non plus apporter une solution au problème qui n'est pas résolu dans le cas des ions de symétrie sphérique.

Ecrivons, avec nos notations, les grandeurs de transfert relatives à l'équilibre de dissociation d'un acide faible :



dans un solvant S :

$$\begin{aligned} \Delta G_d^{\ominus}(\text{AH}) &= {}^S \mu^{\ominus}(\text{A}^-) + {}^S \mu^{\ominus}(\text{H}^+) - {}^S \mu^{\ominus}(\text{AH}) \\ &= 2,303 \text{ RT } pK_d^S(\text{AH}) \end{aligned}$$

Lors d'un changement de solvant, par application de l'opérateur ${}^S \delta$ cette expression devient :

$$\Delta G_t^{\ominus}(\text{AH}) = {}^S \delta \mu^{\ominus}(\text{A}^-) + {}^S \delta \mu^{\ominus}(\text{H}^+) - {}^S \delta \mu^{\ominus}(\text{AH})$$

en divisant par 2,303 RT :

$${}^S \delta pK(\text{AH}) = g_t(\text{A}^-) + g_t(\text{H}^+) - g_t(\text{AH})$$

Pour cet équilibre $\sum_i v_i = 2 - 1 = 1$: les grandeurs de transfert dépendent donc de l'échelle de concentration :

$$\Delta G_t^{\ominus X}(\text{AH}) = \Delta G_t^{\ominus C}(\text{AH}) + 2,303 \text{ RT } {}^S \delta \log \frac{1000 \rho_o}{M_{XY}}$$

$${}^S \delta pK^X(\text{AH}) = {}^S \delta pK^C(\text{AH}) + {}^S \delta \log \frac{1000 \rho_o}{M_{XY}}$$

Pour les acides acétique et benzoïque dans les quatre séries de mélanges que nous avons envisagées, comparons l'importance des différents termes de la somme donnant ${}^S \delta pK$. Des mesures de solubilité pour l'acide benzoïque et une méthode indirecte moins précise pour l'acide acétique, nous permettent d'accéder à $g_t(\text{AH})$. Les courbes des fig. 14 montrent l'importance de ce terme, face à la valeur de ${}^S \delta pK$: la contribution $-g_t(\text{AH})$, hachurée, n'est jamais négligeable.

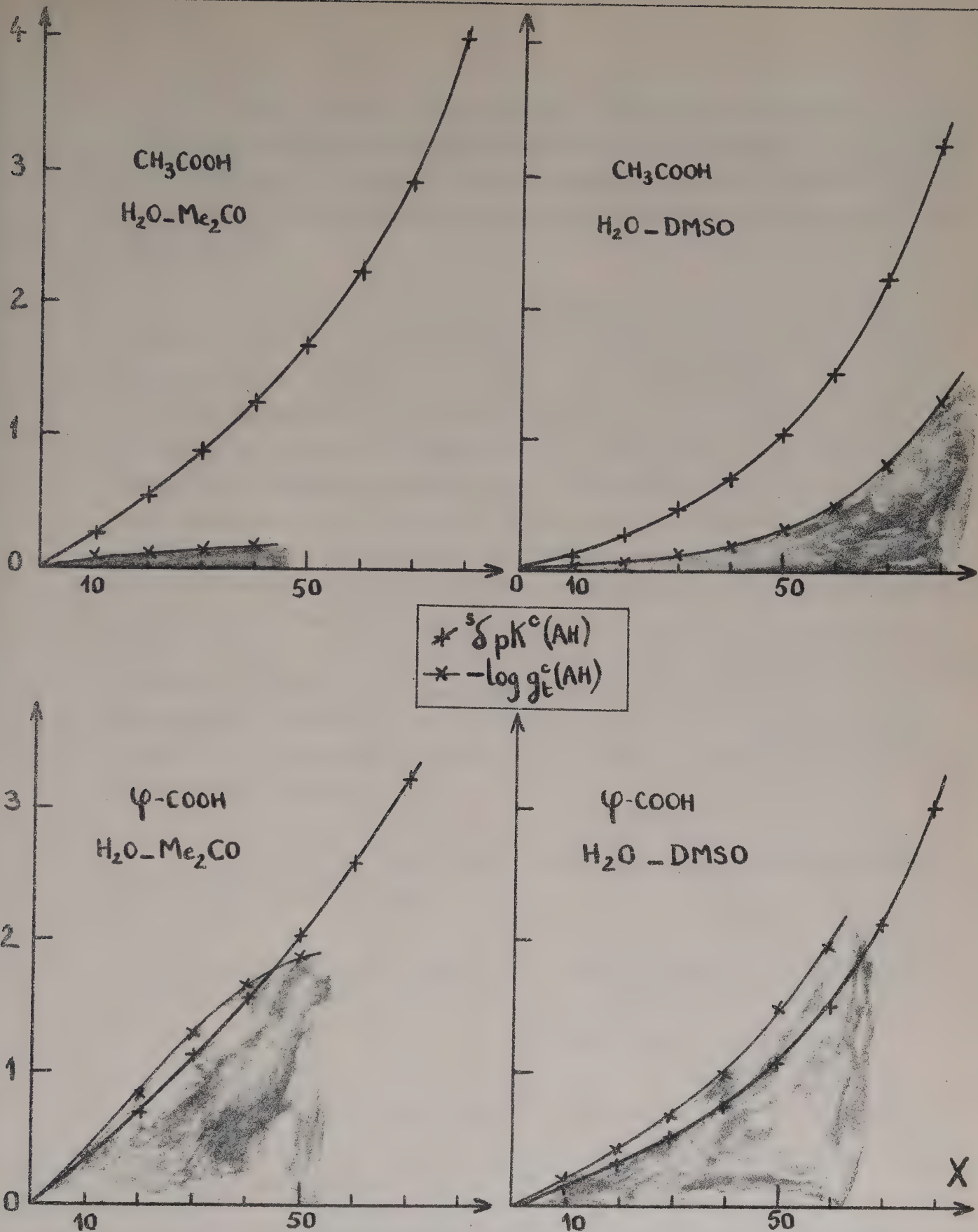


Fig. 14- CONTRIBUTION DE LA MOLECULE AUX VARIATIONS DE LA DISSOCIATION DES ACIDES ACETIQUE ET BENZOIQUE DANS LES MELANGES EAU-ACETONE ET EAU-DIMETHYLSULFOXYDE.

Dans le cas de l'acide acétique, déjà très "soluble" dans l'eau, l'addition d'acétone ou de DMSO abaisse le potentiel chimique de la molécule et la stabilise. L'effet est bien plus marqué sur l'acide benzoïque qui voit sa solubilité, faible dans l'eau, croître rapidement par addition d'un solvant organique.

Il est inutile de tracer les variations de $g_t^C(A^-) + g_t^C(H^+)$ en fonction de $\frac{1}{D}$: l'examen des valeurs des tableaux VII montre que le modèle que nous avons envisagé ne peut rendre compte du transfert de ces ions. Il n'est pas surprenant que les anions organiques ne puissent se plier aux hypothèses que nous avons formulées : leur symétrie n'est plus sphérique et la partie non chargée constituée par le radical méthyle ou le noyau benzoïque joue également un rôle important. En particulier, la partie que nous avons notée μ_{ic} et qui correspond au travail réversible nécessaire à la création de la cavité qui reçoit l'ion au sein du solvant est importante pour les gros ions : sa variation d'un milieu à l'autre $^S \delta \mu_{ic}$ n'est sans doute pas négligeable. D'autre part, la solvation des anions organiques met en jeu deux processus différents : la terminaison chargée COO^- peut se lier par pont hydrogène aux molécules d'eau libre, alors que le reste hydrocarboné est l'objet d'une hydratation hydrophobe : là encore, la structure du milieu peut jouer un rôle important.

Comparons le comportement relatif des anions benzoate et acétate dans ces différents milieux :

$$g_t(\varphi - COO^-) - g_t(CH_3COO^-) = {}^S \delta_R pK(\varphi - COOH) - {}^S \delta_R pK(CH_3COOH) \\ + g_t(\varphi - COOH) - g_t(CH_3COOH)$$

Notons, en prenant l'acide acétique comme acide de référence :

$${}^S \delta_R pK(R - COOH) = pK(RCOOH) - pK(CH_3COOH)$$

$${}^S \delta_R g_t(\varphi - COO^-) = {}^S \delta_R pK(\varphi - COOH) + {}^S \delta_R g_t(\varphi - COOH)$$

les trois termes étant indépendants de l'échelle de concentration.

Si nous admettons que $g_t (H^+)$ est négatif dans tous les mélanges, et nous avons déjà montré qu'il est logique de le penser :

$$g_t (H^+) + g_t (CH_3COO^-) > 0$$

entraîne que $\log g_t (CH_3COO^-)$ soit toujours positif : l'ion acétate est moins fortement solvaté dans les mélanges hydroorganiques que dans l'eau.

Puisque :

$$g_t (H^+) + g_t (\varphi - COO^-) < 0$$

On a toujours :

$$g_t (\varphi - COO^-) - g_t (CH_3COO^-) = \delta_R g_t (\varphi - COO^-) < 0$$

Les courbes de la figure 15 montrent les variations de cette quantité dans trois mélanges. Les valeurs négatives signifient que la solvation de l'ion benzoate est moins diminuée (peut-être est-elle augmentée), que celle de l'ion acétate par l'addition du solvant organique dans l'eau. La décroissance continue dans toute la zone examinée implique que l'ion benzoate voit sa solvation de plus en plus privilégiée comparée à celle de l'ion acétate. Les courbes tracées en fonction de la fraction molaire de solvant organique font apparaître une variation régulière du phénomène, sauf dans la partie riche en eau de la courbe supérieure relative au mélange eau-éthanol. Nous sommes tentés de voir là l'influence d'un milieu relativement plus structuré qui atténue l'avantage normalement constaté pour le gros ion, du fait du plus grand travail que réclame, dans son cas, la création de la cavité au sein du milieu.

Nous pouvons expliquer qualitativement les positions relatives des anions CH_3COO^- et $\varphi - COO^-$: c'est le plus grand accroissement de solubilité de la partie neutre de ce dernier, tel que nous l'avons observé sur la molécule d'acide benzoïque comparé à celle de l'acide acétique, qui détermine

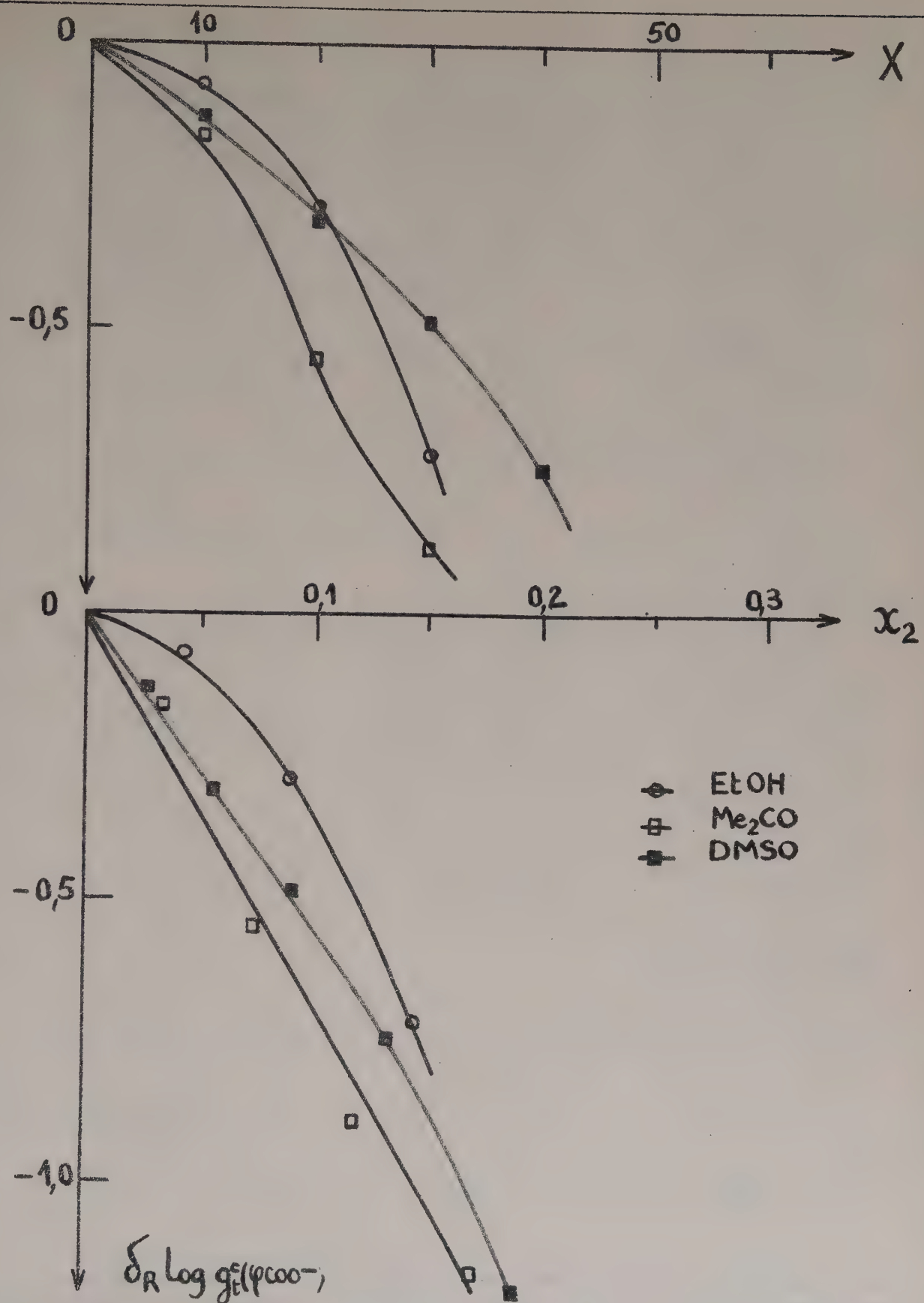


Fig. 15- VARIATION DE LA SOLVATATION RELATIVE DES ANIONS BENZOATE ET ACETATE DANS LES MELANGES HYDROORGANIQUE.

la solvation relative des deux anions. On aurait d'ailleurs :

$$\delta_R g_t (\varphi - \text{COO}^-) = \delta_R g_t (\varphi - \text{COOH})$$

si $\delta_R^{\text{S}\delta} \text{pK} (\varphi - \text{COOH})$ était nul, c'est-à-dire si l'on pouvait écrire les relations d'additivité suivantes :

$$g_t (\varphi - \text{COO}^-) = g_t (\varphi -) + g_t (- \text{COO}^-)$$

$$g_t (\varphi - \text{COOH}) = g_t (\varphi -) + g_t (- \text{COOH})$$

et de même avec le radical CH_3 .

La quantité $\delta_R^{\text{S}\delta} \text{pK}$ représente donc l'écart à cette loi d'additivité et nous allons expliciter son origine.

$$\begin{aligned} \delta_R \Delta G_t^\ominus (\varphi - \text{COOH}) &= 2,303 RT \delta_R^{\text{S}\delta} \text{pK} (\varphi - \text{COOH}) \\ &= \delta_R^{\text{S}\delta} \mu^\ominus (\varphi - \text{COO}^-) - \delta_R^{\text{S}\delta} \mu^\ominus (\varphi - \text{COOH}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta_R^{\text{S}\delta} \mu^\ominus (\varphi - \text{COO}^-) &= \delta_R^{\text{S}\delta} \mu_{ic} (\varphi - \text{COO}^-) + \delta_R^{\text{S}\delta} \mu_{ii} (\varphi - \text{COO}^-) \\ &\quad + \delta_R^{\text{S}\delta} \mu^{\text{élec}} (\varphi - \text{COO}^-) \end{aligned}$$

$$\delta_R^{\text{S}\delta} \mu^\ominus (\varphi - \text{COOH}) = \delta_R^{\text{S}\delta} \mu_{ic} (\varphi - \text{COOH}) + \delta_R^{\text{S}\delta} \mu_{ii} (\varphi - \text{COOH})$$

Supposons que :

$$\delta_R^{\text{S}\delta} \mu_{ic} (\varphi - \text{COO}^-) = \delta_R^{\text{S}\delta} \mu_{ic} (\varphi - \text{COOH})$$

les volumes des cavités étant voisins pour l'acide et l'anion, on a :

$$\begin{aligned}
s \delta \mu^{\ominus} (\varphi - \text{COO}^-) - s \delta \mu^{\ominus} (\varphi - \text{COOH}) &= s \delta \mu_{ii} (\varphi - \text{COO}^-) \\
&- s \delta \mu_{ii} (\varphi - \text{COOH}) + s \delta \mu^{\text{elec}} (\varphi - \text{COO}^-)
\end{aligned}$$

(indépendant de l'échelle de concentration)

De la même façon :

$$\begin{aligned}
s \delta \mu^{\ominus} (\text{CH}_3\text{COO}^-) - s \delta \mu^{\ominus} (\text{CH}_3\text{COOH}) &= s \delta \mu_{ii} (\text{CH}_3\text{COO}^-) \\
&- s \delta \mu_{ii} (\text{CH}_3\text{COOH}) + s \delta \mu^{\text{elec}} (\text{CH}_3\text{COO}^-)
\end{aligned}$$

Admettons que les $s \delta \mu^{\text{elec}}$ sont égaux pour les deux anions ; ils ne mettent en jeu que des interactions à longue distance et l'on peut penser que le paramètre r_- qui détermine leur intensité est essentiellement défini par la terminaison chargée COO^- , identique dans les deux cas.

Moyennant ces deux approximations :

$$2,303 RT \delta_R s \delta pK (\varphi - \text{COOH}) = s \delta [\delta_R \mu_{ii} (\varphi - \text{COO}^-) - \delta_R \mu_{ii} (\varphi - \text{COOH})]$$

Appelons I les énergies d'interaction des différentes parties d'une molécule avec le solvant : celles-ci sont fonction du radical lié à la partie en question. On peut ainsi écrire :

$$\mu_{ii} (\varphi - \text{COO}^-) = I (\varphi)_{\text{COO}^-} + I (\text{COO}^-)_{\varphi}$$

$$\mu_{ii} (\varphi - \text{COOH}) = I (\varphi)_{\text{COOH}} + I (\text{COOH})_{\varphi}$$

$I(\varphi)_{\text{COO}^-}$: Interaction du noyau benzénique lié à COO^- avec le solvant.

$I(\varphi)_{\text{COOH}}$: Interaction du noyau avec le solvant lorsqu'il est lié à COOH .

Et si on note :

$$\delta_{\text{COOH}, \text{COO}^-} I(\varphi) = I(\varphi)_{\text{COO}^-} - I(\varphi)_{\text{COOH}}$$

$$\mu_{ii}(\varphi - \text{COO}^-) - \mu_{ii}(\varphi - \text{COOH}) = \delta_{\text{COOH}, \text{COO}^-} I(\varphi) + I(\text{COO}^-)_{\varphi} - I(\text{COOH})_{\varphi}$$

De même :

$$\begin{aligned} \mu_{ii}(\text{CH}_3\text{COO}^-) - \mu_{ii}(\text{CH}_3\text{COOH}) &= \delta_{\text{COOH}, \text{COO}^-} I(\text{CH}_3) + I(\text{COO}^-)_{\text{CH}_3} \\ &\quad - I(\text{COOH})_{\text{CH}_3} \end{aligned}$$

La quantité qui nous intéresse peut donc s'écrire :

$$\begin{aligned} 2,303 RT \delta_R^S \delta_{\text{PK}}(\varphi - \text{COOH}) &= \delta_{\text{COOH}, \text{COO}^-}^S [I(\varphi) - I(\text{CH}_3)] \\ &\quad + \delta_{\text{CH}_3, \varphi}^S [I(\text{COO}^-) - I(\text{COOH})] \end{aligned}$$

On voit que, très logiquement $\delta_R^S \delta_{\text{PK}}$ s'annule si les interactions avec le solvant des différents radicaux φ^- , CH_3^- , $-\text{COOH}$, $-\text{COO}^-$, ne dépendent pas du radical auquel ils sont liés ; alors la loi d'additivité que nous avons envisagée s'applique.

En réalité, les courbes de la figure 16 montrent qu'il n'en est rien. Sur la figure 17, nous avons porté les valeurs de $\delta_R^S \delta_{\text{PK}}$ en fonction de la fraction molaire de solvant organique en prolongeant le diagramme jusqu'aux solvants purs, grâce aux valeurs connues suivantes :

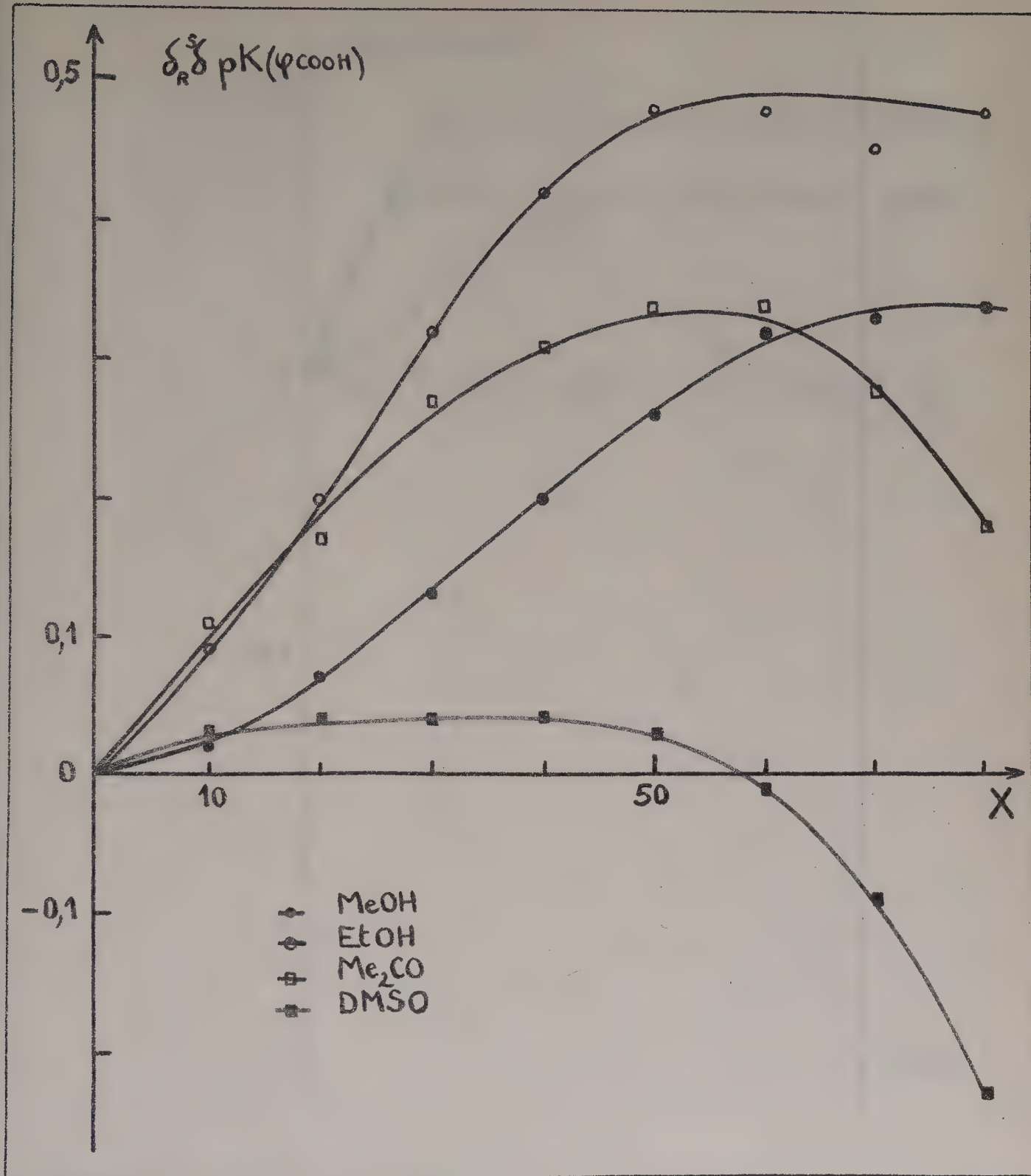


Fig. 16 - VARIATION DE LA DISSOCIATION RELATIVE DES ACIDES BENZOIQUE ET ACETIQUE AVEC LE POURCENTAGE EN POIDS DE SOLVANT ORGANIQUE DANS LES MELANGES.

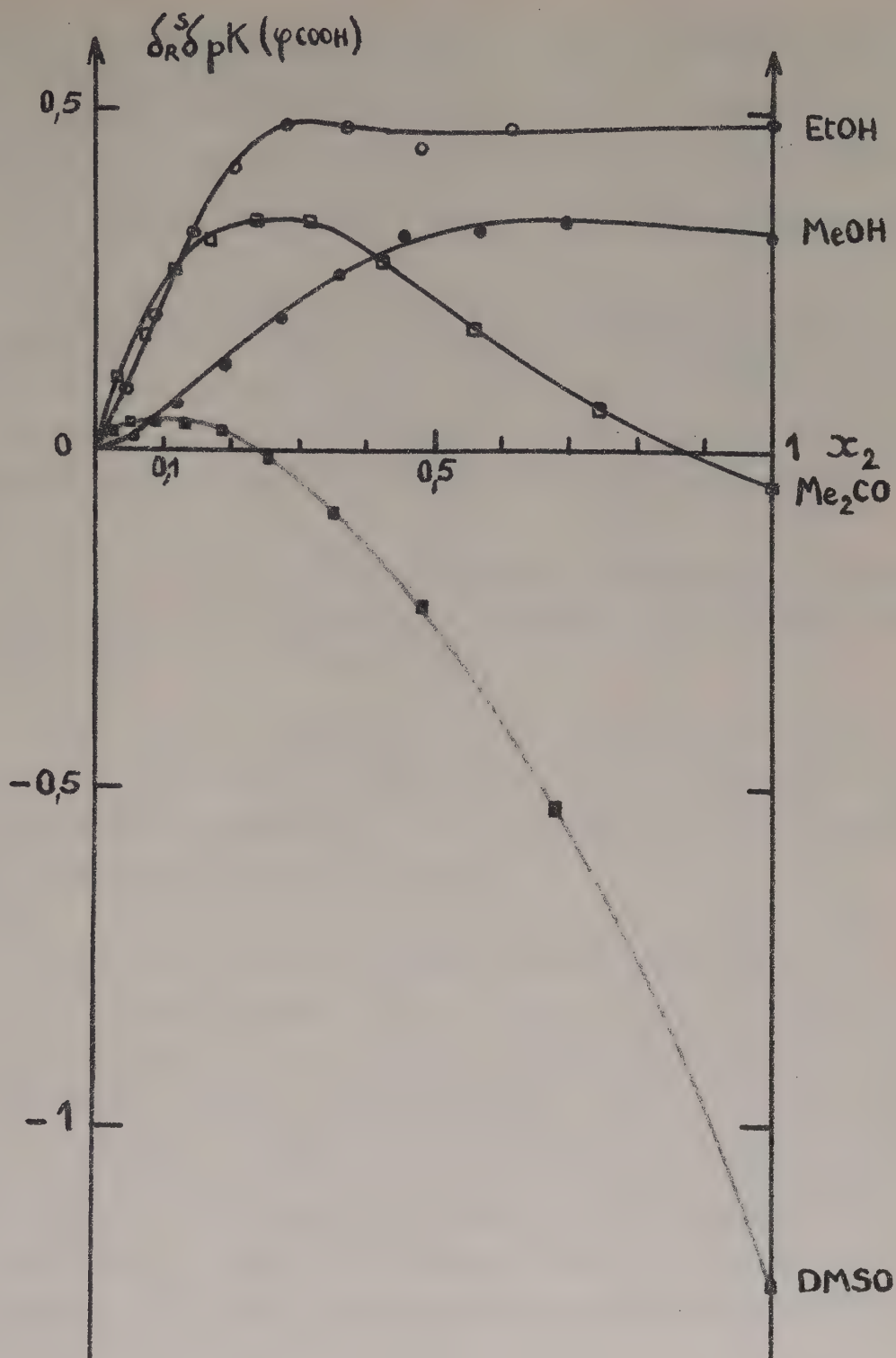


Fig. 17 - VARIATION DE LA DISSOCIATION RELATIVE DES ACIDES BENZOIQUE ET ACETIQUE AVEC LA FRACTION MOLAIRE DE SOLVANT ORGANIQUE DANS LES MELANGES.

Méthanol :	$pK^C (CH_3COOH) = 9,62 (84)$	$pK^C (\varphi - COOH) = 9,38 (84)$
Ethanol :	$pK^C (CH_3COOH) = 10,32 (85)$	$pK^C (\varphi - COOH) = 10,25 (85)$
Acétone :	$^S\delta_R pK (CH_3COOH) = 7,80 (86)$	$^S\delta_R pK (\varphi - COOH) = 7,75 (86)$
DMSO :	$pK^C (CH_3COOH) = 12,70 (87)$	$pK^C (\varphi - COOH) = 10,90 (87)$

Remarquons d'abord que ces points extrêmes se placent bien sur les prolongements prévisibles des courbes définies par les mélanges aqueux. Le terme $\delta_R^S pK$ représente la somme de variations qu'il est difficile de séparer et d'expliquer simplement. On peut cependant observer, d'une façon approximative, deux parties distinctes pour les quatre courbes tracées.

- Pour toutes, une partie croissante : celle-ci, qui se prolonge jusqu'à $x_2 \neq 0,5$ pour le méthanol, est limitée à $x_2 \neq 0,3$ pour l'éthanol et l'acétone et $x_2 < 0,2$ pour le DMSO.

Cette partie croissante est très peu marquée pour ce dernier solvant, alors que l'effet est important pour l'éthanol et l'acétone. Ces caractéristiques nous suggèrent que c'est l'influence de l'eau, perturbée par le solvant organique, qui est déterminante.

- Pour les mélanges hydroalcooliques les valeurs de $\delta_R^S pK$ restent ensuite remarquablement constantes jusqu'à $x_2 = 1$, alors qu'elles décroissent dans les deux autres mélanges ; cette décroissance est particulièrement marquée dans les mélanges eau-DMSO. Il est peu probable que les valeurs constantes de $\delta_R^S pK$ dans les milieux riches en alcool s'expliquent par une solvation n'impliquant que des molécules d'alcool : les radicaux $-COO^-$ se lient préférentiellement par liaison hydrogène à des molécules d'eau. Mais la nature des interactions entre le solvant et les différents radicaux n'est guère influençable par les restes auxquels ils sont liés.

Pour les deux solvants aprotiques, les fortes variations de $\delta_R^S pK$ observées montrent que les interactions avec le solvant d'une partie de l'espèce solvatée impliquent toute la particule. Nous savons que la

solvatation des anions en milieu aprotique ne pouvant mettre en jeu de liaisons hydrogène est due, essentiellement, aux forces de dispersion ; ce type d'interaction dépend de la polarisabilité des espèces en présence, grandeur qui est caractéristique de l'ensemble de la particule, en particulier lorsque celle-ci est le siège de phénomènes de résonance. Alors, les termes $\delta_{\text{COOH,COO}^-}^{\text{I}(\varphi)}$ et $\delta_{\text{CH}_3,\varphi}^{\text{(COO}^-)}$ sont sans doute particulièrement importants lorsque I représente des interactions de dispersion. Le fait que les variations de $^{\text{S}}\delta_{\text{R}}^{\text{pK}}$ soient maximums en présence de DMSO, molécule fortement polarisable, confirme cette hypothèse. Sur la figure 18 nous avons porté $^{\text{ss}'}\delta_{\text{R}}^{\text{pK}}$ entre les mélanges eau-acétone et eau-DMSO en fonction de $^{\text{ss}'}\delta_{\text{R}}$ où R est la réfraction molaire des mélanges.

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M_{\text{XY}}}{\rho_0}$$

Dans les mélanges riches en eau, les variations de $^{\text{ss}'}\delta_{\text{R}}^{\text{pK}}$ ne dépendent pas des variations de R ; au contraire, à partir des mélanges contenant 80 % en poids de solvant organique, on tend vers une proportionnalité entre ces deux quantités qui semble confirmer l'influence directe de la polarisabilité du solvant sur les variations de $^{\text{ss}'}\delta_{\text{R}}^{\text{pK}}$.

GRUNWALD a largement démontré l'efficacité du symbolisme utilisé ici ; nous avons esquissé sur un nombre réduit de résultats expérimentaux un type d'analyse qui se révélerait sans doute très efficace pour l'étude des séries de dérivés homologues dans différents mélanges de solvant.

* * *

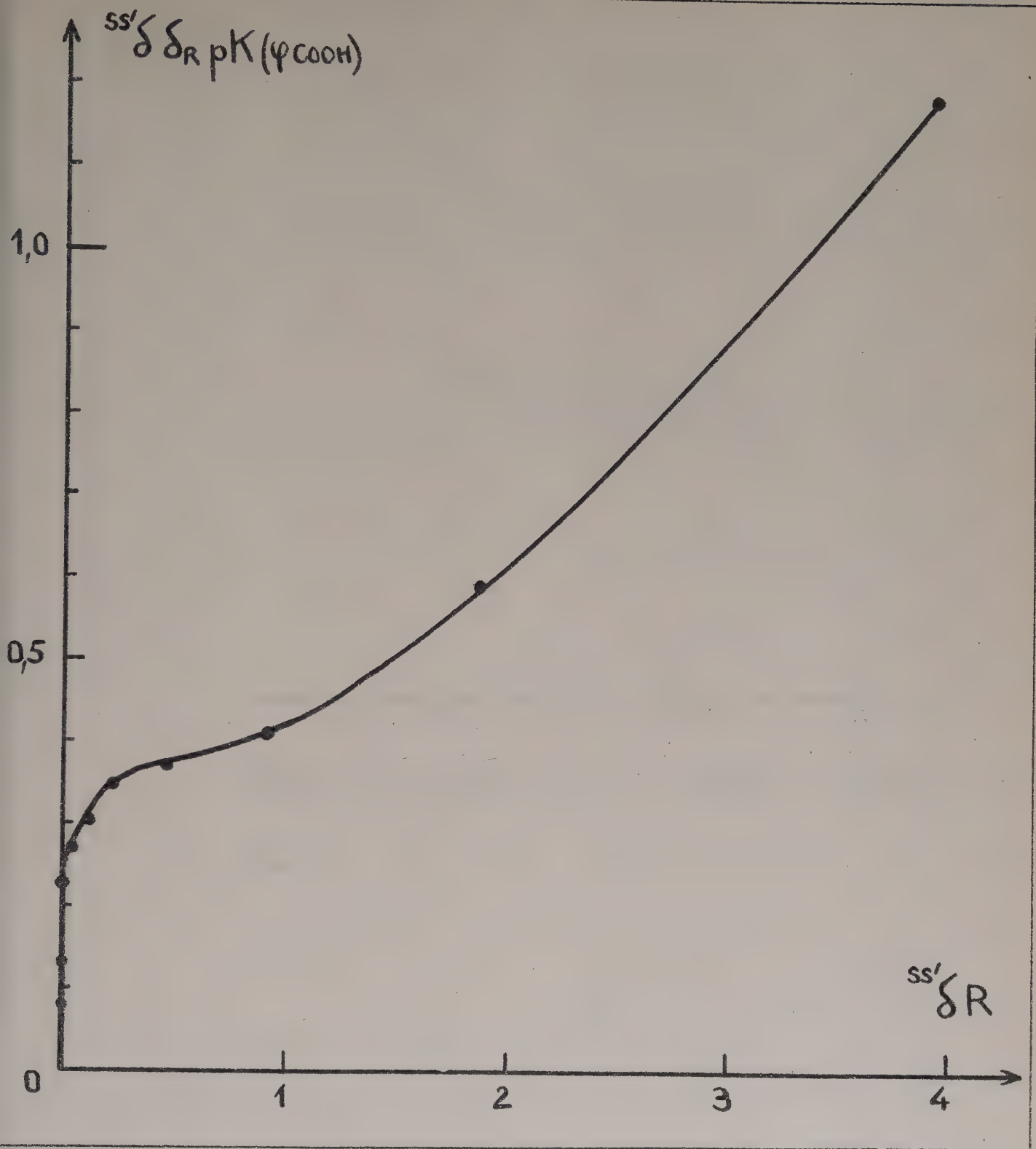


Fig. 18 - CORRELATION ENTRE LES VARIATIONS DE LA REFRACTION MOLAIRE DES MELANGES ET DE LA DISSOCIATION RELATIVE DES ACIDES ACETIQUE ET BENZOIQUE EN MILIEUX EAU-ACETONE ET EAU- DIMETHYLSULFOXYDE.

DEUXIEME PARTIE

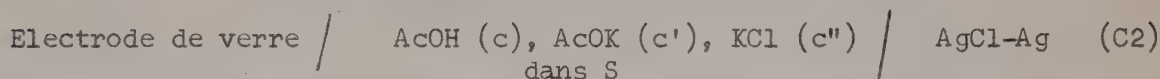
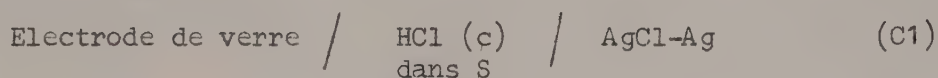
- Fondements théoriques des déterminations expérimentales
- Méthodes expérimentales, produits et appareils de mesure
- Résultats

oOo

FONDEMENTS THEORIQUES DES DETERMINATIONS EXPERIMENTALES

I - DETERMINATIONS DES POTENTIELS NORMAUX DE L'ELECTRODE AgCl-Ag ET DES CONSTANTES DE DISSOCIATION DE L'ACIDE ACETIQUE DANS LES MELANGES HYDROORGANIQUES - (M1) (M2) (M3) (M4) (M5)

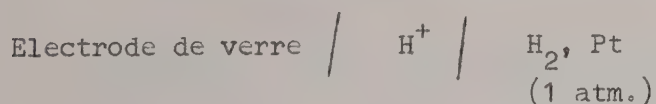
Elles sont basées sur la mesure des forces électromotrices des deux cellules galvaniques sans jonction liquide suivantes :



où l'électrode de verre remplace la classique électrode à hydrogène. Celle-ci n'est pas utilisable dans les milieux riches en acétone (réduction du solvant) et son emploi est de toutes façons peu commode.

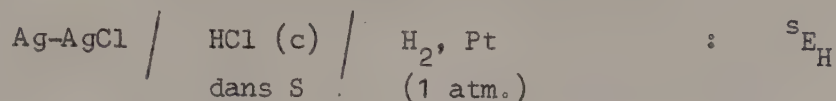
1) Utilisation de l'électrode de verre

L'électrode de verre est parfaitement réversible aux ions H^+ dans les milieux hydroorganiques, mais aucun tampon n'étant connu dans les milieux que nous avons étudiés, le problème de l'étalonnage se pose. Il s'agit en fait de la détermination du potentiel normal de l'électrode de verre $E_v^\ominus$ qui peut se définir comme force électromotrice de la pile suivante :

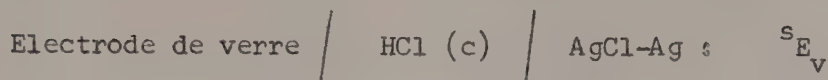


quelle que soit la concentration des ions H^+ .

Nous avons montré (M1) que, dans certaines limites, celui-ci était indépendant de la nature du solvant. Pour ceci, nous avons comparé les forces électromotrices des piles :



Et :



Les valeurs de ${}^S E_H$ sont relevées dans la littérature ou mesurées comme celles de ${}^S E_V$ et confrontées de la manière suivante :

- Un essai dans l'eau (afin de tenir compte des légères variations dans le temps du potentiel d'assymétrie de l'électrode) qui donne ${}^W E_V$ est suivi d'un essai dans un mélange hydroorganique S qui donne ${}^S E_V$. Quel que soit S, on constate que :

$${}^W E_H + {}^W E_V = {}^S E_H + {}^S E_V = E_V^\ominus$$

c'est-à-dire que cette grandeur est indépendante du solvant S : elle peut être mesurée en solution aqueuse. Ceci reste vrai tant que le solvant contient suffisamment d'eau. Dans les milieux riches en solvant organique, la réponse de l'électrode est plus lente et, lorsqu'on revient en solution aqueuse après avoir obtenu l'équilibre, la valeur lue pour ${}^W E_V$ diffère de celle notée initialement (M5). L'écart peut atteindre 2 à 3 mV, et la valeur initiale n'est retrouvée qu'après un séjour de quelques heures. La constance de la valeur observée en solution aqueuse avant et après l'utilisation en solvant mixte constitue, à notre avis, le critère de validité de notre proposition : $E_V^\ominus$ est indépendant du solvant.

2) Détermination des potentiels normaux de l'électrode AgCl-Ag (M2) (M3) (M5)

Connaissant les valeurs ${}^S E_V$ de la force électromotrice de la pile (C1) pour des molarités c d'acide chlorhydrique variant entre 0,5 et $20 \cdot 10^{-3}$,

nous pouvons en déduire les valeurs correspondantes de s_{E_H} . Le potentiel normal de l'électrode à hydrogène étant pris comme origine dans tous les solvants :

$$s_{E_H} = s_{E^{\Theta C}}(\text{AgCl-Ag}) - 2 k \log y_{\pm} \cdot c$$

La loi de DEBYE-HÜCKEL permet d'évaluer le facteur d'activité :

$$\log y_{\pm} = \frac{-A \sqrt{c}}{1 + B \sqrt{c}}$$

$$\text{Avec : } A = \frac{1,824 \cdot 10^6}{(D.T)^{3/2}}, \quad B = \frac{50,3 \cdot \text{\AA}}{(D.T)^{1/2}} \quad \text{Et : } \text{\AA} = 5 \text{\AA}$$

La valeur de $s_{E^{\Theta C}}(\text{AgCl-Ag})$ est obtenue par extrapolation linéaire à concentration nulle de la quantité :

$$s_{E_H} + 2 k \log c - \frac{2 A \sqrt{c}}{1 + B \sqrt{c}} = s_{E^{\Theta C}}(\text{AgCl-Ag}) + f(c)$$

Dans les mélanges contenant 70 et 80 % d'acétone, la dissociation de l'acide chlorhydrique n'est pas totale et l'extrapolation précédente devient difficile. Nous avons évalué les degrés de dissociation par conductométrie (M3). Nos mesures, assez peu précises, permettent cependant d'obtenir un ordre de grandeur acceptable qui rend l'extrapolation possible dans de bonnes conditions.

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - S \sqrt{c} \quad \text{Avec : } S = \alpha \Lambda^{\circ} + \beta$$

$$\alpha = \frac{8,20 \cdot 10^5}{(DT)^{3/2}} \quad \text{Et : } \beta = \frac{82,5}{\eta \cdot (DT)^{1/2}}$$

Λ° est obtenu par extrapolation de la droite représentant les variations de Λ avec $\sqrt{c}$ et la fonction de SHEDLOVSKY :

$$\mathcal{J}(z) = \left[\frac{z}{2} + \sqrt{1 + \left(\frac{z}{2}\right)^2} \right]^2 \quad (\text{L } 25)$$

Avec : $z = S \cdot \Lambda^{\circ 3/2} \cdot \sqrt{c}$

Permet de calculer :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^{\circ}} \cdot \mathcal{J}(z)$$

La quantité extrapolée est alors :

$$s_{E_H} + 2 k \log \alpha c - \frac{2 k A \sqrt{\alpha c}}{1 + B \sqrt{\alpha c}}$$

Ce problème ne se pose pas pour les mélanges eau-DMSO où ce n'est qu'en milieu très riche en composé organique (98 % et solvant pur) que l'association devient perceptible (M5).

3) Détermination des constantes de dissociation de l'acide acétique (M4)

La valeur thermodynamique du pK dans l'échelle molaire est obtenue en extrapolant à concentration nulle la valeur :

$$\begin{aligned} pK' &= \frac{s_{E_H} - s_{E^{\ominus c}} (\text{AgCl-Ag})}{k} + \log \frac{c_{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{AcOH}}}{c_{\text{AcO}^-}} \\ &= pK^C - \log \frac{y_{\text{Cl}^-} \cdot y_{\text{AcOH}}}{y_{\text{AcO}^-}} \end{aligned}$$

où s_{E_H} est la tension réversible de la cellule comportant une électrode à hydrogène calculée à partir de celle mesurée de la cellule (C2) comme nous l'avons dit plus haut. La dissociation de cet acide est faible et on peut admettre que les concentrations à l'équilibre des ions acétate et de l'acide

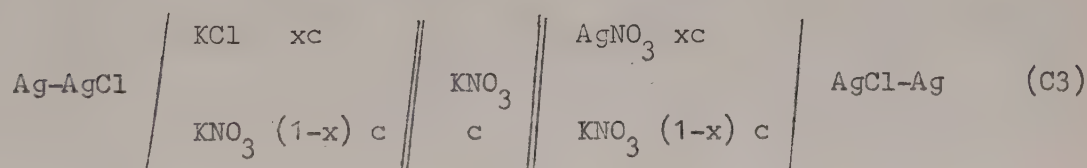
non dissocié sont les concentrations "ajoutées". Pour des molarités c variant de $0,3$ à $5 \cdot 10^{-3}$ et sensiblement égales pour les trois espèces, $y_{Cl^-} = y_{AcO^-}$ (domaine de validité de la loi limite de DEBYE-HÜCKEL) et les valeurs obtenues pour pK' , sont constantes aux erreurs d'expérience près (le facteur d'activité de la molécule neutre est naturellement très voisin de 1).

Dans les mélanges contenant 70 à 80 % d'acétone, l'association des ions n'est pas négligeable, cependant le terme correctif $\log [\alpha(KCl)/\alpha(AcOK)]$ reste sans doute faible et l'extrapolation de pK' est possible.

II - DETERMINATION DES PRODUITS DE SOLUBILITE DU CHLORURE D'ARGENT ET DES CONSTANTES DE DISSOCIATION DE L'ACIDE BENZOIQUE DANS LES MELANGES HYDROORGANIQUES - (M6) (M7)

Pour déterminer ces deux grandeurs, nous utilisons une pile de concentration avec jonctions liquides.

1) Produit de solubilité de AgCl - (M6)



dans S

La force électromotrice de C3 s'écrit :

$$^sE = 2 k \log xc + k \log(y_{Cl^-} \cdot y_{Ag^+}) - k \log ^sK^C + E_j$$

où $^sK^C$ est le produit de solubilité de AgCl dans S.

C'est-à-dire : $^sK^C = s_{a_{Ag^+}} \cdot s_{a_{Cl^-}}$

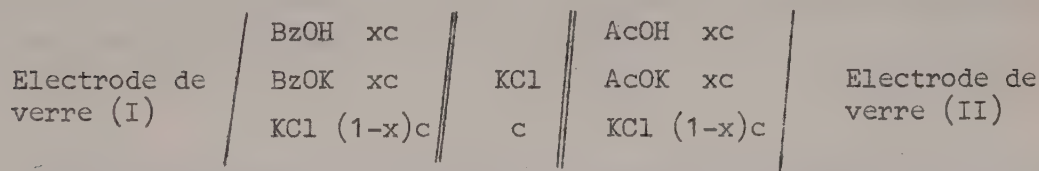
E_j est la somme des potentiels des deux jonctions liquides. En évaluant les facteurs d'activité à l'aide de la loi limite de DEBYE-HÜCKEL, on définit la grandeur :

$$\begin{aligned} {}^s\mathcal{E}(x, c) &= {}^sE - 2k \log xc + 2k A \sqrt{c} \\ &= k \cdot p {}^sK^C + E_j + f(c) \end{aligned}$$

Deux extrapolations sont alors nécessaires : à concentration constante, E_j tend vers 0 avec x et les potentiels de jonctions liquides étant ainsi éliminés, $\mathcal{E}(0, c)$ tend vers $k \cdot p {}^sK^C$ quand augmente la dilution. (On fait x égal à 0,2 - 0,3 - 0,4 et 0,6 et la molarité à 0,020 - 0,015 - 0,010 et 0,005).

2) Constantes de dissociation de l'acide benzoïque (M7)

La force électromotrice de la pile C4 :



dans S

permet de calculer $p {}^sK^C (\text{AcOH}) - p {}^sK^C (\text{BzOH})$ d'où, connaissant la première valeur, on déduit la seconde. La tension de cellule peut s'écrire :

$$\begin{aligned} {}^sE(x, c) &= k \left[p {}^sK^C (\text{AcOH}) - p {}^sK^C (\text{BzOH}) \right] + \log \frac{(\text{AcO}^-)(\text{BzOH})}{(\text{BzO}^-)(\text{AcOH})} \\ &\quad + E_j + [E_V^\ominus (\text{I}) - E_V^\ominus (\text{II})] \end{aligned}$$

où sont représentées entre parenthèses les activités des espèces dans l'échelle molaire.

Puisqu'il est possible, pour des acides aussi faiblement dissociés, de négliger les anions qui ne proviennent pas des sels, et si l'on admet que ceux-ci sont totalement dissociés, il reste, pour le terme logarithmique, le rapport des facteurs d'activité $y(\text{AcO}^-) / y(\text{BzO}^-)$.

Pour une concentration c donnée, une extrapolation de $^{\text{S}}E(x, c)$ pour x tendant vers 0 élimine le terme E_j . L'extrapolation de $^{\text{S}}E(0, c)$ à concentration nulle est inutile : aux concentrations étudiées ($c = 0,005$) et compte tenu de la précision de nos mesures, le terme $\log y(\text{AcO}^-) / y(\text{BzO}^-)$, est négligeable (domaine d'application de la loi limite de DEBYE-HÜCKEL.)

$E_V^{\ominus} \text{ (I)} - E_V^{\ominus} \text{ (II)}$, dont la valeur est indépendante du solvant, est mesurée en solution aqueuse (phtalate acide de potassium 0,1 M).

Dans les milieux riches en solvant organique, la dissociation des sels de potassium n'est sûrement pas totale. On démontre alors que $^{\text{S}}E$ dépend de c , sauf si les constantes de dissociation de l'acétate et du benzoate sont identiques. Pour les mélanges riches en acétone (70 et 80 %), nous avons vérifié que $^{\text{S}}E$ reste indépendant de c , les dissociations des sels étant sans doute du même ordre de grandeur.

III - DETERMINATION DES CONDUCTIVITES EQUIVALENTES LIMITES DANS LES MELANGES HYDROORGANIQUES - (M5)

La conductivité κ des solutions dans les mélanges eau-DMSO (et eau-acétone pour l'acide chlorhydrique) est mesurée à différentes concentrations. Compte tenu de la précision de nos mesures, nous n'avons pas observé d'écart important à la loi d'ONSAGER :

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - S \cdot \sqrt{c}$$

(avec $\Lambda = 1\,000 \kappa / c$ et S calculé comme plus haut) sauf, bien sûr, dans les mélanges riches en acétone et dans le DMSO anhydre où la dissociation de l'acide chlorhydrique n'est pas totale. Λ° est donc obtenue par extrapolation à

concentration nulle d'une droite de pente calculée $S = \alpha \Lambda^{\circ'} + \beta$ passant par les points expérimentaux représentatifs de Λ en fonction de $\sqrt{c}$, $\Lambda^{\circ'}$ étant une valeur approchée de Λ° .

IV - DETERMINATION DES FACTEURS DE CHANGEMENT DE MILIEU DES MOLECULES D'ACIDE BENZOIQUE (M7) ET D'ACIDE ACETIQUE

L'acide benzoïque est peu soluble dans l'eau et les mélanges hydroorganiques riches en eau ; la mesure de sa solubilité Δ permet donc d'accéder facilement aux facteurs de changement de milieu :

$$g_t (\text{BzOH}) = \log \frac{{}^w \Delta (\text{BzOH})}{{}^s \Delta (\text{BzOH})}$$

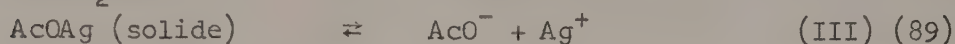
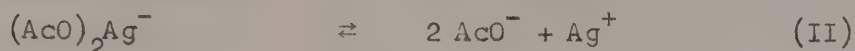
les coefficients d'activité de ces particules non chargées restant voisins de 1 en solution diluée.

Dans les mélanges contenant plus de 50 % en poids d'acétone et 60 de DMSO, la solubilité devient trop importante pour que cette approximation soit valable.

La détermination de $g_t (\text{AcOH})$ se fait d'une façon indirecte qui nécessite, en plus de celles des grandeurs précédemment mesurées, la connaissance du produit de solubilité de l'acétate d'argent. On peut en effet écrire :

$$\begin{aligned} g_t (\text{AcOH}) &= [g_t (\text{AcO}^-) + g_t (\text{Ag}^+)] + [g_t (\text{Cl}^-) + g_t (\text{H}^+)] \\ &\quad - [g_t (\text{Cl}^-) + g_t (\text{Ag}^+)] - [g_t (\text{AcO}^-) + g_t (\text{H}^+) - g_t (\text{AcOH})] \\ &= {}^s \delta \text{ pK}_{\Delta} (\text{AcOAg}) - \frac{{}^s \delta \text{ E}^{\ominus} (\text{AgCl-Ag})}{k} - {}^s \delta \text{ pK}_{\Delta} (\text{AgCl}) \\ &\quad - {}^s \delta \text{ pK}_d (\text{AcOH}) \end{aligned}$$

La grandeur $K_{\Delta} (\text{AcOAg}) = a_{\text{AcO}^-} \cdot a_{\text{Ag}^+}$ n'est pas facilement accessible. En effet, la solubilité de ce sel est assez grande (environ 0,066 mole/l dans l'eau) et il faut envisager les espèces suivantes en équilibre dans la solution saturée :



C'est la valeur thermodynamique de la constante du dernier équilibre qui nous intéresse ici. Dans les mélanges eau-éthanol et eau-acétone, nous utilisons les valeurs données par Mac DOUGALL et TOPOL (89) (tableau IV').

Dans les mélanges eau-DMSO, nous avons mesuré la solubilité de l'acétate d'argent pour écrire :

$$K_{\Delta} (\text{AcOAg}) = \Delta^2 \cdot y_{\pm}^2$$

en négligeant les équilibres I et II. En évaluant les facteurs d'activité au moyen de la loi de DEBYE-HÜCKEL :

$$\text{p}K_{\Delta} (\text{AcOAg}) = -2 \log \Delta + \frac{2 A \sqrt{\Delta}}{1 + \sqrt{\Delta}}$$

Les valeurs ainsi calculées ne sont donc qu'approximatives et par conséquent celles de $g_t (\text{AcOH})$. Nous avons cependant vérifié, à l'aide des valeurs données dans les mélanges eau-éthanol et eau-acétone pour $K_{\Delta} (\text{AcOAg})$ et de celles de la solubilité de l'acétate d'argent dans les mêmes mélanges (L 13), qu'un tel calcul n'introduisait pas une erreur trop importante.

* * *

METHODES EXPERIMENTALES - PRODUITS ET APPAREILS DE MESURE

Nos mesures de forces électromotrices et de conductivités à 25° utilisent des cellules en verre munies d'une double enveloppe où circule le fluide d'un thermorégulateur (voir dessins p.85 bis).

L'étude des piles C1 et C2 à plusieurs concentrations se fait par une méthode de dilution :

- On introduit dans la cellule A une quantité pesée au cg du mélange hydroorganique : sa masse volumique à 25° permet d'en calculer le volume V, égal à environ 60 cm³.
- Une solution dans le mélange, soit d'acide chlorhydrique environ 0,1 M pour C1, soit d'acide acétique-acétate-chlorure où $C = C' = C'' = 4 \cdot 10^{-2}$, est introduite à l'aide d'une burette à piston : on peut ainsi ajouter jusqu'à 10 cm³ au centième de cm³ près.
- Après chaque addition, on note la force électromotrice atteinte à l'équilibre.

L'étude des piles C3 et C4 nécessite un changement des solutions à chaque mesure de force électromotrice ; celles-ci sont donc préparées, puis introduites dans les deux compartiments de la cellule B. Elles sont reliées par le pont de chlorure de potassium constitué par un petit réservoir à deux branches fermées par des verres frittés de porosité 4. L'agitation est effectuée ici par un léger barbotage périodique d'azote.

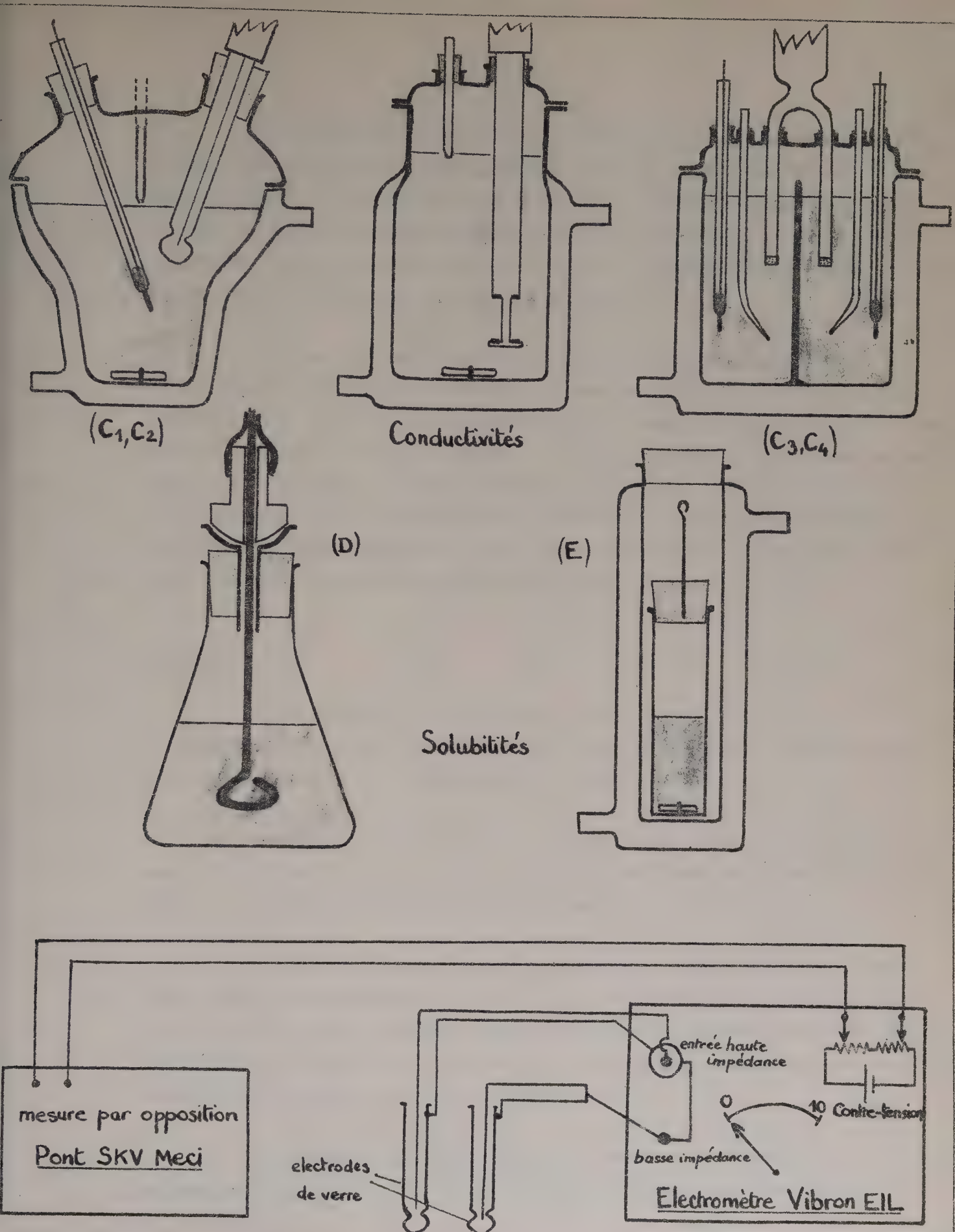


Fig. 19 - CELLULES DE MESURE ET MONTAGE ELECTRIQUE.

Les mesures de conductivité utilisent également une méthode de dilution. Dans la cellule C, une quantité connue de l'ordre de 120 cm^3 de solvant est placée ; la solution dans celui-ci de l'électrolyte à étudier est ajoutée à l'aide d'une micro-burette à piston. Auparavant, la sonde est étalonnée dans une solution aqueuse de chlorure de potassium qui remplit la cellule d'une façon identique à celle de la mesure.

Pour les mesures de solubilité, après agitation durant environ 24 h (dispositif D ou E), la solution saturée est prélevée dans une pipette gravimétrique. Une pesée permet de calculer la masse volumique de cette solution et, par suite, sa concentration en fraction molaire, connaissant sa molarité. Les solutions d'acétate d'argent sont dosées par conductométrie à l'aide d'une solution de chlorure de potassium ; celle d'acide benzoïque par la soude en potentiométrie. Un second prélèvement dans le même échantillon est effectué et dosé environ douze heures plus tard.

PRODUITS

L'eau provient d'un échangeur d'ions ($\kappa \approx 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). L'acétone pure Prolabo, laissée quelques jours sur sulfate de calcium anhydre (SIKKON FLUKA), est filtrée puis distillée.

Le DMSO, livré par la S.N.P.A., laissé en contact plusieurs jours avec de la chaux vive (21), est distillé sous une pression d'environ 5 mm de mercure, à l'aide d'une colonne à remplissage.

Ces solvants, ainsi traités, contiennent très peu d'eau et sont d'une pureté satisfaisante ($\kappa \approx 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Nous nous assurons qu'ils ne contiennent pas d'impuretés ionisables en milieu aqueux, point très important pour nos manipulations : lorsqu'ils sont ajoutés dans l'eau, ils doivent provoquer une diminution de la conductivité.

Les mélanges hydroorganiques sont préparés par pesée au cg dans des erlenmeyers à robinet, d'où il est facile de soutirer une quantité connue.

L'eau et les mélanges hydroorganiques sont conservés dans des récipients isolés de l'atmosphère par un tube rempli de chaux sodée qui les protège très efficacement du gaz carbonique (on constate une diminution de leur conductivité au cours du temps).

Les électrolytes (HCl , NaCH_3COO , KCH_3COO , NaCl , KCl , acide benzoïque) sont des produits Prolabo R.P. recristallisés dans l'eau. L'acide acétique anhydre nous a été fourni par le Laboratoire de Chimie Organique 3 et ses solutions aqueuses sont préparées par pesée. Le benzoate de potassium que nous avons préparé est recristallisé dans l'alcool absolu.

APPAREILS DE MESURE ET ELECTRODES

Les électrodes de verre du type TB sont fabriquées par SOLEA ; notre méthode impose qu'elles soient conservées dans l'eau entre les mesures. Les électrodes Ag-AgCl sont en général fabriquées par nos soins (M3) suivant la méthode préconisée par BROWN et Mac INNES (L 12) ; nous avons aussi utilisé celles fabriquées par SOLEA.

La mesure des forces électromotrices des cellules C1 et C2 se fait à l'aide d'un pH M 4C RADIMETER ; celles des cellules C3 et C4, de plus grande résistance, nécessitent un montage (Voir schéma p.85 bis) qui comprend un électromètre VIBRON 33 B2 fabriqué par EIL et un potentiomètre MECI type SKV.

Les conductivités sont mesurées grâce à l'appareil du type C 100 fabriqué par BIOLYON qui utilise une sonde de constante égale à environ $0,8 \text{ cm}^{-1}$.

PRECISION DES MESURES

Les appareils de mesure de la force électromotrice des piles étudiées permettent d'apprécier facilement le quart de mV. La sensibilité des instruments, aussi bien que la précision sur les concentrations des solutions n'influent guère sur l'erreur finale qui est déterminée par la stabilité et la reproductibilité de l'indication du couple d'électrodes (écarts dus surtout

à l'électrode de verre, mais aussi à l'électrode Ag-AgCl non parfaitement identique à elle-même et dont le chlorure d'argent devient trop soluble dans les mélanges riches en composé organique (M5)). Dans la plupart des cas, il est possible d'évaluer la force électromotrice au $\frac{1}{2}$ mV près, c'est-à-dire avec une erreur absolue de l'ordre de $\pm 0,25$ mV ; ceci permet d'espérer environ $\pm 0,005$ sur les valeurs de pK et les logarithmes des facteurs de changement de milieu. Nous admettrons que, dans les meilleurs cas, les écarts sur ces grandeurs sont de $\pm 0,01$, ce qui est bien vérifié pour les essais témoins dans l'eau et les milieux riches en eau.

Au-dessus de 50 % en poids de solvant organique, des considérations théoriques que nous avons évoquées (dissociation incomplète des sels, formation des complexes supérieurs de l'argent tel AgCl_2^- (M5)), et surtout une réponse moins sûre de l'électrode de verre font que la précision diminue, sans que les écarts soient supérieurs, à notre avis, à $\pm 0,04$ dans les plus mauvais cas.

Deux facteurs font que la précision sur les valeurs des conductivités équivalentes est faible :

- La méthode de dilution ne permet pas de connaître la molarité avec une grande précision ;
- La précision de notre appareil de mesure est faible. En étalonnant dans la zone des conductivités des mesures et en corrigeant éventuellement l'échelle de lecture, des mesures témoins nous ont permis de constater qu'il était possible d'espérer mieux que 1 % d'erreur relative sur les valeurs de Λ° dans les meilleurs cas. Cependant, dans les milieux riches en solvant organique, des écarts possibles à la loi d'ONSAGER peuvent entraîner, lors de l'extrapolation, des erreurs supérieures à cette estimation.

Les dosages des solutions saturées permettent d'obtenir une précision sur les solubilités de l'ordre de 2 %, soit sur les facteurs de changement de milieu un écart de l'ordre de $\pm 0,02$. La constance observée sur le

résultat de dosages du même échantillon effectué à 12 ou 24 h d'intervalle, nous permet de penser que le changement possible de la composition du solvant (évaporation du liquide le plus volatil) ou une saturation incomplète, n'apportent pas d'erreur importante.

Pour l'acide acétique, comme nous l'avons précisé plus haut, la connaissance précise de la solubilité de l'acétate d'argent dans les mélanges eau-DMSO ne permet pas d'accéder à une valeur précise du facteur de changement de milieu du couple (AcO^- , Ag^+). Il faut compter, dans ces milieux, sur une imprécision des valeurs de g_t (AcOH) de l'ordre de 0,05 à 0,1 sans doute par défaut.

* * *

RESULTATS

Les résultats expérimentaux dont nous avons fait usage au cours de l'exposé précédent sont, pour la plupart, regroupés dans les tableaux suivants, qu'ils proviennent de nos propres mesures ou des mémoires cités en référence.

I - II. - Propriétés des mélanges hydroorganiques

Nous avons noté les fractions en volume de solvant organique calculées à partir des volumes molaires partiels que nous avons déterminés ; ceux-ci, trop imprécis dans la zone des mélanges riches en eau, ne figurent pas.

Les valeurs $\bar{V}_2 - V_2^\circ$ des courbes représentées fig. 2, sont celles données par les auteurs cités. Pour le DMSO, un examen du tracé à grande échelle de la courbe représentative des variations du volume spécifique des mélanges avec leur composition en poids, nous a conduit à infirmer nos premières constatations à ce sujet (M5), comme d'ailleurs celles identiques de KENTTÄMÄÄ et LINDBERG (88) : le volume molaire partiel du DMSO n'est pas constant dans les milieux riches en eau, mais passe par un minimum : nos valeurs calculées par la méthode des tangentes sont représentées figure 2.

Les activités de l'eau dans les mélanges étudiés sont calculées à partir des pressions partielles ou de la formule de MARGULES citées en référence.

Pour les mélanges eau-DMSO, les valeurs données par KENTTÄMÄÄ et LINDBERG sont mesurées à 70°.

III. - Conductibilités

Dans ce tableau, seules figurent les conductivités équivalentes limites que nous avons déterminées dans les mélanges eau-DMSO (et dans eau-acétone pour l'acide chlorhydrique). Les autres valeurs utilisées sont celles des auteurs cités dans le texte, ou obtenues à partir de celles-ci par interpolation.

IV. - Solubilités

Les valeurs mesurées de la solubilité de l'acétate d'argent dans les mélanges eau-DMSO et de l'acide benzoïque dans les mélanges eau-acétone et eau-DMSO sont données en mole/l. Elles nous ont permis de calculer (voir partie expérimentale et partie théorique) les facteurs de changement de milieu des acides acétique et benzoïque qui figurent, pour faciliter les comparaisons, dans les tableaux suivants.

V - VI - VII. - Potentiels normaux de l'électrode argent-chlorure d'argent, produits de solubilité du chlorure d'argent et constantes de dissociation des acides benzoïque et acétique

Les valeurs de ces grandeurs proviennent des mémoires cités en référence, qu'il s'agisse de nos propres mesures (eau-acétone et eau-DMSO), ou non. Elles figurent dans l'échelle des molarités et dans l'échelle de fractions molaires, tout comme les facteurs de changement de milieu et les enthalpies libres de transfert qu'elles permettent de calculer.

* * *

I - PROPRIETES DES MELANGES HYDROORGANIQUES A 25°

	X	ρ_o (g/cm ³)	η_o (x10 ³ poise)	ϕ_2	D	M _{XY}	$\frac{1000 \rho_o}{M_{XY}}$	$\log \frac{1000 \rho_o}{M_{XY}}$
eau	-	0,9971	8,94	-	78,3	18,02	55,33	1,743
eau-méthanol	10	0,9799	11,58 (c)	0,115	74,2 (a)	18,84	52,01	1,716
	20	0,9644	14,17	0,227	70,0	19,74	48,86	1,689
	30	0,9488	15,82	0,335	65,5	20,74	45,75	1,660
	40	0,9319	16,71	0,446	60,9	21,84	42,67	1,630
	50	0,9124	15,76	0,550	56,3	23,07	39,55	1,597
	60	0,8914	14,26	0,662	51,7	24,43	36,49	1,562
	70	0,8673	12,33	0,760	47,1	25,98	33,38	1,523
	80	0,8425	10,24	0,850	42,6	27,75	30,36	1,482
eau-éthanol	10	0,9804	13,23 (d)	0,115	72,8 (a)	19,19	51,09	1,708
	20	0,9664	18,15	0,225	67,0	20,52	47,10	1,673
	30	0,9507	21,8	0,335	61,1	22,05	43,12	1,634
	40	0,9315	23,5	0,453	55,0	23,82	39,11	1,592
	50	0,9098	24,0	0,562	49,0	25,91	35,11	1,545
	60	0,888	22,4	0,665	43,4	28,39	31,28	1,495
	70	0,864	20,37	0,758	38,0	31,40	27,52	1,439
	80	0,839	17,48	0,845	32,8	35,13	23,88	1,378

...

- (a) "Handbook of Electrochemical constants" R. PARSONS - Butterworth scientific publications, London, 1959.
- (c) TIMMERMANS - "Physico chemical constants of binary systems", volume 4, p.164 - Interscience Publishers Inc., New York 1960.
- (d) "Handbook of Chemistry and Physics" 33e ed., Chemical Rubber Publishing Co - Cleveland 1949, p.1767.

.....

	X	ρ_0 (g/cm ³)	η_0 (x10 ³ poise)	ϕ_2	D	M_{XY}	$\frac{1000 \rho_0}{M_{XY}}$	$\log \frac{1000 \rho_0}{M_{XY}}$
eau-acétone	10	0,983	11,21 (e)	0,113	73,0 (a)	19,34	50,83	1,706
	20	0,969	12,90	0,224	67,0	20,90	46,36	1,666
	30	0,954	13,36	0,336	61,0	22,70	42,03	1,624
	40	0,936	13,25	0,448	54,6	24,87	37,64	1,576
	50	0,917	12,40	0,557	48,2	27,51	33,33	1,523
	60	0,894	10,83	0,663	41,8	30,76	29,06	1,463
	70	0,869	8,365	0,761	35,7	34,84	24,94	1,397
	80	0,843	6,261	0,850	29,6	40,21	20,96	1,321
eau-DMSO	10	1,0102	11,10 (f)	0,088	78,2 (b)	19,52	51,74	1,714
	20	1,0238	13,82	0,178	77,9	21,32	48,03	1,682
	30	1,0388	17,48	0,270	77,2	23,43	44,34	1,647
	40	1,0537	22,32	0,366	76,4	26,01	40,52	1,608
	50	1,0693	28,54	0,464	75,2	29,32	36,46	1,562
	60	1,0826	34,67	0,574	73,3	33,46	32,37	1,510
	70	1,0927	37,64	0,687	69,5	39,06	27,98	1,447
	80	1,098	34,5	0,796	64,7	46,87	23,43	1,370

(b) J.J.LINDBERG et J.KENTTÄMAA - Acta chem. scand., 1960, B 33, 104
(valeurs interpolées)

(e) "Tables annuelles internationales de constantes et données
numériques" - Volume XI, 6, 10 - Hermann, Paris 1937.

(f) J.M.G.COWIE et P.M.TOPOROWSKI - Canad. J. Chem., 1961, 39, 2240.

II - ACTIVITES DE L'EAU DANS LES MELANGES HYDROORGANIQUES

X		x_w	a_w		x_w	a_w
0		1	1		1	1
10	eau-méthanol (a)	0,941	0,925	eau-acétone (c)	0,967	0,974
20		0,877	0,877		0,928	0,942
30		0,806	0,825		0,883	0,908
40		0,727	0,760		0,829	0,882
50		0,640	0,695		0,763	0,855
60		0,542	0,625		0,682	0,832
70		0,432	0,530		0,580	0,815
80		0,308	0,400		0,446	0,790
10	eau-éthanol (b)	0,958	0,963	eau-DMSO (d)	0,975	0,970
20		0,911	0,922		0,945	0,935
30		0,856	0,885		0,910	0,892
40		0,793	0,852		0,867	0,837
50		0,719	0,823		0,812	0,751
60		0,630	0,787		0,743	0,631
70		0,523	0,737		0,650	0,487
80		0,390	0,657		0,520	0,328

- (a) Tables annuelles internationales de constantes et données numériques - Volume XI, 11, 3 - Hermann, Paris 1937.
- (b) E.A.GUGGENHEIM "Thermodynamique" p.212 - Dunod, Paris 1965.
- (c) PERRY, CHILTON et KIRKPAKICK "Perry's chemical Engineers' Handbook", 13, 7 - Mc Graw Hill 4 ed. New York 1963.
- (d) J.KENTTÄMAA et J.J.LINDBERG "Suomen Kemistil, 1960, B 33, 98.

III - CONDUCTIVITES EQUIVALENTES LIMITES DE QUELQUES
ELECTROLYTES DANS LES MELANGES EAU-DMSO
ET DE HCl DANS LES MELANGES EAU-ACETONE A 25°

X	Λ° ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$) dans eau-DMSO (a)				Λ° eau-acétone
	HCl	KCl	NaCl	NaCH_3COO	HCl
0	426,0	149,8	126,5	91,1	426
10	351	-	104,0	77,0	352
20	288	98,0	84,5	63,5	290
30	227	-	67,0	52,0	239
40	175	61,0	53,5	41,9	201
50	128,5	-	41,0	33,3	169
60	91,5	37,0	32,6	26,6	142
70	60,5	-	27,3	22,8	124
80	39,5	28,0	25,2	22,1	109
90	32,0	30,5	-	-	-
95	34,5	-	-	-	-
98	38,5	-	-	-	-
100	41,0	-	-	-	-

(a) J.P.MOREL - Bull. Soc. chim., 1967, p.1405.

IV - SOLUBILITES DE L'ACETATE D'ARGENT ET DE L'ACIDE
 BENZOIQUE DANS LES MELANGES EAU-DMSO
 ET EAU-ACETONE A 25°

	Δ (mole/l) dans eau-DMSO		Δ Eau-acétone
X	Acide benzoïque	Acétate d'argent	Acide benzoïque
0	0,0275	0,0662	0,0275
10	0,0440	-	0,0630
20	0,0730	0,0485	0,180
30	0,1275	-	0,546
40	0,275	0,0320	1,186
50	0,875	-	1,975
60	2,53	0,0187	-
70	-	-	-
80	-	0,0119	-

IV' - PRODUITS DE SOLUBILITE DE L'ACETATE D'ARGENT
DANS LES MELANGES EAU-ETHANOL
ET EAU-ACETONE A 25°

(Valeurs de pK^C (III) : voir p.84)

X	Eau-Ethanol	Eau-Acétone
0	2,71	2,71
10	(2,99)	(2,99)
20	(3,29)	(3,35)
30	3,62	(3,79)
40		(4,3) extrapolée

F.M.Mac DOUGALL et L.E.TOPOL - J. phys. Chem. 1952, 56, 1090.

(Valeurs interpolées entre parenthèses)

V - POTENTIELS NORMAUX DE L'ELECTRODE AgCl-Ag
 ENTHALPIES LIBRES NORMALES DE TRANSFERT
 ET FACTEURS DE CHANGEMENT DE MILIEU
 DU COUPLE (H^+ , Cl^-) A 25°

	X	E^{ec} (Volt)	ΔG_t^{ec} (cal)	$g_t^c(H^+)$ $g_t^{c+}(Cl^-)$	E^{ex} (Volt)	ΔG_t^{ex} (cal)	$g_t^x(H^+)$ $g_t^{x+}(Cl^-)$
eau		0,2222			0,0160		
Eau-méthanol	10	0,2145 (a)	178	0,130	0,0114	106	0,078
	20	0,2076 "	337	0,247	0,0077	191	0,140
	30	(0,2000) "	512	0,375	0,0036	286	0,209
	40	0,1932 "	669	0,490	0,0003	362	0,265
	50	(0,1850) "	858	0,628	- 0,0040	461	0,337
	60	0,1759 "	1068	0,782	- 0,0089	574	0,420
	70	(0,1625) "	1377	1,008	- 0,0177	777	0,569
	80	0,1404 "	1886	1,381	- 0,0350	1176	0,861
Eau-éthanol	10	0,2136 (b)	198	0,145	0,0112	111	0,081
	20	0,2056 "	383	0,280	0,0076	194	0,142
	30	0,1981 (c)	556	0,407	0,0043	270	0,198
	40	0,1909 "	722	0,529	0,0025	311	0,228
	50	0,1810 "	950	0,695	- 0,0018	410	0,300
	60	(0,169) (d)	1227	0,898	- 0,0079	551	0,403
	70	(0,1515) "	1630	1,193	- 0,0188	803	0,588
	80	(0,127) "	2196	1,608	- 0,0360	1199	0,878

....

(a) I.T.OIWA - J. phys. Chem. 1956, 60, 754

(b) HARNED et CALMON - J. amer. chem. Soc. 1939, 61, 1491

(c) HARNED et ALLEN - J. phys. Chem. 1954, 58, 191

(d) BUTLER et ROBERTSON - Proc. Roy. Soc. 1929, 125 A, 694

.....

	X	E^{ec} (Volt)	ΔG_t^{ec} (cal)	$g_t^{\text{c}}(\text{H}^+)$ $g_t^{\text{c}}(\text{Cl}^-)$	E^{ex} (Volt)	ΔG_t^{ex} (cal)	$g_t^{\text{x}}(\text{H}^+)$ $g_t^{\text{x}}(\text{Cl}^-)$
Eau-acétone	10	0,2148 (e)	170	0,125	0,0129	71,5	0,052
	20	0,2060 (f)	370	0,270	0,0085	173	0,125
	30	0,1955 "	610	0,445	0,0035	288	0,210
	40	0,1830 "	900	0,660	- 0,0035	450	0,330
	50	0,1660 "	1290	0,945	- 0,0140	690	0,505
	60	0,1410 "	1870	1,370	- 0,0320	1105	0,810
	70	0,1080 "	2630	1,925	- 0,0575	1695	1,240
	80	0,0510 "	3940	2,885	- 0,1050	2790	2,040
Eau-DMSO	10	(0,2219) (g)	6,9	0,005	0,0191	- 71,5	- 0,052
	20	0,2215 "	16,1	0,012	0,0225	- 150	- 0,110
	30	(0,2212) "	23,1	0,017	0,0265	- 240	- 0,175
	40	0,2210 "	27,7	0,020	0,0305	- 340	- 0,250
	50	(0,2200) "	50,7	0,037	0,0350	- 445	- 0,325
	60	0,2170 "	120	0,088	0,0385	- 515	- 0,375
	70	0,2075 "	340	0,250	0,0365	- 470	- 0,345
	80	0,1870 "	810	0,590	0,0250	- 210	- 0,150

(e) D.FEAKINS et C.M.FRENCH - J. chem. Soc. 1956, p.3168.

(f) J.P.MOREL - Bull. Soc. Chim. 1965, p.3231.

(g) J.P.MOREL - Bull. Soc. Chim. 1967, p.1405.

* Les valeurs interpolées sont notées entre parenthèses.

VI - PRODUITS DE SOLUBILITE DE AgCl, ENTHALPIES LIBRES
 NORMALES DE TRANSFERT ET FACTEURS DE CHANGEMENT
 DE MILIEU DU COUPLE (Ag⁺, Cl⁻) A 25°

	X	pK ^c	ΔG_t^{ec} (cal)	g_t^c (Ag ⁺) g_t^{c+} (Cl ⁻)	pK ^x	ΔG_t^{ex} (cal)	g_t^x (Ag ⁺) g_t^{x+} (Cl ⁻)
Eau		9,750 (a)			13,236		
Eau-méthanol	10	9,981 (a)	315	0,231	13,413	242	0,177
	20	10,27 (b)	710	0,52	13,65	560	0,41
	30	(10,51) "	1040	0,76	13,83	805	0,59
	40	(10,79) "	1420	1,04	14,05	1105	0,81
	50	11,13 "	1885	1,38	14,32	1490	1,09
	60	(11,45) "	2320	1,70	14,57	1830	1,34
	70	(11,85) "	2870	2,10	14,90	2270	1,66
	80	(12,30) "	3480	2,55	15,26	2770	2,03
Eau-éthanol	10	10,04 (c)	395	0,29	13,46	300	0,22
	20	10,22 "	640	0,47	13,57	450	0,33
	30	(10,49) "	1010	0,74	13,76	710	0,52
	40	10,77 "	1395	1,02	13,95	985	0,72
	50	11,11 "	1860	1,36	14,20	1310	0,96

....

- (a) D.FEAKINS, K.G.LAWRENCE et R.P.T.TOMKINS - J. chem. Soc. (A), 1967, p.753.
- (b) H.N.PARTON et D.D.PERRIN - Trans. Faraday Soc., 1945, 41, 579.
- (c) K.P.ANDERSON, E.A.BUTLER, D.R.ANDERSON et E.M.WOOLLEY - J.phys. Chem., 1967, 71, 3567.

....

	X	pK ^c	ΔG_t^{ec} (cal)	g_t^c (Ag ⁺) g_t^{c+} (Cl ⁻)	pK ^x	ΔG_t^{ex} (cal)	g_t^x (Ag ⁺) g_t^{x+} (Cl ⁻)
Eau-acétone	10	(10,01) (d)	355	0,26	13,42	260	0,19
	20	10,26 "	695	0,51	13,59	490	0,36
	30	(10,57) "	1120	0,82	13,82	790	0,58
	40	10,94 "	1625	1,19	14,09	1175	0,86
	50	(11,35) "	2185	1,60	14,40	1585	1,16
	60	11,90 "	2935	2,15	14,83	2170	1,59
	70	(12,67) "	3990	2,92	15,46	3045	2,23
	80	13,61 "	5270	3,86	16,25	4125	3,02
Eau-DMSO	10	(9,78) (d)	40	0,03	13,21	- 40	- 0,03
	20	9,81 "	80	0,06	13,17	- 80	- 0,06
	30	(9,84) "	120	0,09	13,13	- 140	- 0,10
	40	9,86 "	150	0,11	13,08	- 220	- 0,16
	50	(9,84) "	120	0,09	12,96	- 370	- 0,27
	60	9,82 "	95	0,07	12,84	- 545	- 0,40
	70	(9,82) "	95	0,07	12,71	- 710	- 0,52
	80	9,82 "	95	0,07	12,56	- 930	- 0,68

(d) J.P.MOREL - Bull. Soc. Chim. 1968, p.896

* Les valeurs interpolées sont notées entre parenthèses.

VII - CONSTANTES DE DISSOCIATION DES ACIDES

ACETIQUE ET BENZOIQUE ET FACTEURS

DE CHANGEMENT DE MILIEU A 25°

	X	Acide acétique				Acide benzoïque			
		pK^C	$g_t^C(\text{AcOH})$	$g_t^C(\text{AcO}^-)$ $g_t^{C+}(\text{H}^+)$	$g_t^X(\text{AcO}^-)$ $g_t^{X+}(\text{H}^+)$	pK^C	$g_t^C(\text{BzOH})$	$g_t^C(\text{BzO}^-)$ $g_t^{C+}(\text{H}^+)$	$g_t^X(\text{BzO}^-)$ $g_t^{X+}(\text{H}^+)$
eau		4,756				4,206			
Eau-méthanol	10	4,916 (a)	-	-	-	(4,38) (c)	(- 0,19) (d)	- 0,02	- 0,07
	20	5,088 "	-	-	-	(4,60) "	(- 0,39) "	- 0,00	- 0,11
	30	(5,28) "	-	-	-	(4,85) "	(- 0,66) "	- 0,02	- 0,19
	40	5,482 "	-	-	-	(5,12) "	(- 1,00) "	- 0,09	- 0,32
	50	(5,71) "	-	-	-	(5,41) "	(- 1,35) "	- 0,15	- 0,44
	60	5,951 "	-	-	-	(5,72) "	(- 1,66) "	- 0,15	- 0,51
	70	(6,29) "	-	-	-	(6,06) "	(- 1,85) "	0,00	- 0,44
	80	6,710 "	-	-	-	(6,49) "	(- 1,96) "	+ 0,32	- 0,20
Eau-éthanol	10	(4,93) (b)	- 0,05	+ 0,12	+ 0,05	(4,46) (b)	(- 0,20) (e)	+ 0,05	- 0,02
	20	5,13 "	- 0,02	+ 0,35	+ 0,21	4,77 "	(- 0,50) "	+ 0,06	- 0,08
	30	(5,33) "	+ 0,01	+ 0,58	+ 0,36	(5,09) "	(- 1,02) "	- 0,14	- 0,36
	40	(5,56) "	-	-	-	(5,42) "	(- 1,45) "	- 0,24	- 0,54
	50	5,84 "	-	-	-	5,76 "	-	-	-
	60	(6,13) "	-	-	-	(6,05) "	-	-	-
	70	(6,47) "	-	-	-	(6,36) "	-	-	-
	80	6,87 "	-	-	-	6,79 "	-	-	-

(a) T.SHEDLOVSKY et R.L. KAY - J. Phys. Chem., 1956, 60, 151.(b) E.GRUNWALD et B.J.BERKOWITZ - J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 4939.(c) L.BACARELIA, E.GRUNWALD, H.P.MARSHALL et B.LEE PURLEE - J. org. Chem., 1955, 20, 747.(d) R.GABORIAUD - Ann. Chim., 1967, 2, 201.

(e) R.REYNAUD - Thèse, Paris 1966

* Les valeurs interpolées sont notées entre parenthèses.

....

Acide acétique						Acide benzoïque			
	X	pK ^C	$g_t^C(\text{AcOH})$	$g_t^C(\text{AcO}^-)$ $g_t^C(\text{H}^+)$	$g_t^X(\text{AcO}^-)$ $g_t^X(\text{H}^+)$	pK ^C	$g_t^C(\text{BzOH})$	$g_t^C(\text{BzO}^-)$ $g_t^C(\text{H}^+)$	$g_t^X(\text{BzO}^-)$ $g_t^X(\text{H}^+)$
Eau-acétone	10	5,01 (a)	- 0,09	0,16	+ 0,09	4,56 (c)	- 0,36	0,00	- 0,07
	20	5,29 "	- 0,10	0,43	+ 0,28	4,90 "	- 0,82	- 0,12	- 0,27
	30	5,63 "	- 0,14	0,73	+ 0,49	5,34 "	- 1,30	- 0,16	- 0,40
	40	6,01 "	- 0,17	1,08	+ 0,75	5,76 "	- 1,65	- 0,09	- 0,42
	50	6,45 "	-	-	-	6,23 "	- 1,86	+ 0,17	- 0,27
	60	7,01 "	-	-	-	6,79 "	-	-	-
	70	7,70 "	-	-	-	7,42 "	-	-	-
	80	8,78 "	-	-	-	8,40 "	-	-	-
Eau-DMSO	10	4,89 (b)	(- 0,04)	0,09	+ 0,03	4,36 (c)	- 0,20	- 0,04	- 0,10
	20	5,04 "	- 0,07	0,21	+ 0,09	4,52 "	- 0,42	- 0,10	- 0,22
	30	5,24 "	(- 0,14)	0,34	+ 0,15	4,72 "	- 0,67	- 0,15	- 0,34
	40	5,46 "	- 0,21	0,49	+ 0,22	4,94 "	- 1,00	- 0,26	- 0,53
	50	5,81 "	(- 0,32)	0,78	+ 0,42	5,28 "	- 1,50	- 0,42	- 0,78
	60	6,28 "	- 0,48	1,04	+ 0,57	5,71 "	- 1,96	- 0,45	- 0,91
	70	6,99 "	(- 0,82)	1,41	+ 0,82	6,34 "	-	-	-
	80	8,02 "	- 1,31	1,95	+ 1,20	7,23 "	-	-	-

(a) J.P.MOREL - Bull. Soc. chim., 1966, p.2112 (Lettre à la rédaction)

(b) J.P.MOREL - Bull. Soc. chim., 1967, p.1405.

(c) J.AURIACOMBE et J.P.MOREL - C.R. Acad. Sci., 1968, 267, 377.

* Les valeurs interpolées sont notées entre parenthèses.

C O N C L U S I O N

Cette étude avait pour but de présenter des résultats expérimentaux concernant des mobilités ioniques et des équilibres dans les milieux eau-acétone et eau-diméthylsulfoxyde en les comparant à ceux connus dans les mélanges eau-éthanol et eau-méthanol en particulier.

En insistant sur le rôle de la structure des milieux, particulièrement important et déterminant dans le cas des mélanges riches en eau, qu'il s'agisse d'expliquer les phénomènes d'équilibres de solvation ou ceux de transport des ions, nous avons souligné, qu'en général, les propriétés macroscopiques du solvant (constante diélectrique - viscosité) ne peuvent suffire à le caractériser. Dans les milieux très riches en eau, un solvant organique se manifeste surtout par la modification qu'il apporte à la structure de la phase aqueuse ; cependant, certaines molécules ont des propriétés telles qu'elles sont susceptibles de manifester leur pouvoir solvatant même en présence d'un grand excès de molécules d'eau : c'est le cas du diméthylsulfoxyde dont les effets se différencient souvent de ceux observés par action des autres solvants. De nombreuses études actuelles tendent à prouver qu'en milieux mixtes, le caractère spécifique des interactions entre les solutés et chacun des solvants explique mieux les phénomènes que les caractéristiques globales de l'ensemble. Cependant, pour les anions et cations que nous avons envisagés, l'eau possède un pouvoir solvatant qui lui confère une place privilégiée : aussi, l'hypothèse de la solvation préférentielle semble acceptable pour les mélanges les plus riches en eau, et les grandeurs de transfert s'expliqueraient simplement par une variation des interactions à longue distance ; le calcul de celles-ci pourrait alors s'accommoder d'un modèle de milieu continu, si l'on a pris soin d'explicitier les grandeurs thermodynamiques dans une échelle de concentration convenable.

L'aspect thermodynamique des équilibres en solution a retenu notre attention en particulier pour ce qui concerne la dépendance des grandeurs normales d'équilibre, et par suite des grandeurs de transfert, de l'échelle de concentration ; si nous avons rappelé des notions élémentaires à ce sujet, c'est que celles-ci sont trop souvent négligées. Nous avons montré, plus précisément, que les potentiels chimiques normaux relatifs à l'une ou l'autre échelle de concentration ne rendaient pas compte des mêmes processus et, par suite, ne pouvaient être interprétés de la même façon.

Entre zéro et cent pour cent on peut distinguer trois zones dans la gamme des compositions d'un mélange hydroorganique : celle, étendue, où l'influence de l'eau prévaut, une intermédiaire et celle, très restreinte, du solvant organique où très peu d'eau modifie beaucoup les propriétés du milieu.

La première zone nous est apparue particulièrement intéressante lors de l'étude des mobilités ioniques. Pour celle des équilibres, nous savons que seule la séparation des contributions enthalpique et entropique aux grandeurs de transfert permet de préciser l'influence de la structure du solvant : en effet, les enthalpies libres provenant d'une compensation de ces deux contributions présentent souvent des variations sensiblement monotones. C'est dire que la détermination, directe ou indirecte, des enthalpies de transfert est une des voies qui mènent à une meilleure compréhension de la solvation dans les mélanges hydroorganiques.

* * *
* *

B I B L I O G R A P H I E

Pages

- 107 : Ouvrages le plus souvent consultés ou cités en
référence
- 109 : Publications citées en référence
- 115 : Publications personnelles

oOo

- (L 1) - R. FOWLER et E.A. GUGGENHEIM
Statistical Thermodynamics - 2e édition
Ed. Cambridge University Press, Londres, 1949
- (L 2) - I. PRIGOGINE et R. DEFAY
Thermodynamique chimique - 2e édition
Ed. Desoer, Liège, 1950
- (L 3) - E.A. GUGGENHEIM
Thermodynamique
Ed. Dunod, Paris, 1965
- (L 4) - I.M. KLOTZ
Chemical Thermodynamics - 5e édition
Ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1957
- (L 5) - E. DUBOIS
Electromagnétisme - I - Electrostatique
Ed. Delagrave, Paris, 1953
- (L 6) - H. FRÖHLICH
Theory of dielectrics - 2e édition
Ed. Clarendon Press, Oxford, 1958
- (L 7) - R.W. GURNEY
Ionic Processes in solution
Ed. Mc Graw-Hill, New York, 1953
- (L 8) - H.S. HARNED et B.B. OWEN
The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions
Ed. Reinhold, New York, 1943
- (L 9) - R.G. BATES
Determination of pH - Theory and Practice
Ed. John Wiley and Sons, New York, 1964
- (L 10) - J.E. LEFFLER et E. GRUNWALD
Rates and Equilibria of Organic Reactions
Ed. John Wiley and Sons, New York, 1963
- (L 11) - E.J. KING
Acid-Base Equilibria
Ed. Pergamon Press, Oxford, 1965
- (L 12) - D.J.G. IVES et G.J. JANZ
References électrodes, Academic Press Inc., New York, 1961
- (L 13) - A. SEIDELL
Solubilities of inorganic and metal organic compounds
3e ed. vol. 1 - D. Van Nostrand Company Inc. New York, 1953

- (L 14) - J. LEE KAVANAU
Water and Solute-Water Interactions
Ed. Holden-Day, San Francisco, 1964
- (L 15) - D.HADZI et H.W. THOMPSON
Hydrogen Bonding
Ed. Pergamon Press, Londres, 1959
- (L 16) - W.J. HAMER
The structure of Electrolytic solutions
Ed. John Wiley and Sons, New York, 1959
- (L 17) - B. PESCE
Electrolytes
Ed. Pergamon Press, New York, 1962
- (L 18) - B.E. CONWAY et R.G. BARRADAS
Chemical physics of ionic solutions
Ed. John Wiley and Sons, New York, 1966
- (L 19) - J. O'M. BOCKRIS
Modern aspects of electrochemistry
Ed. Butterworths, Londres, 1954
- (L 20) - J.O'M. BOCKRIS et B.E. CONWAY
Modern aspects of electrochemistry n° 3
Ed. Butterworths, Londres, 1964
- (L 21) - G.C. PIMENTEL et A.L. Mc CLELLAN
The Hydrogen Bond
Ed. W.H. Freeman, San Francisco, 1960
- (L 22) - R.A. ROBINSON et R.H. STOCKES
Electrolyte solutions - 2e édition
Ed. Butterworths, Londres, 1959
- (L 23) - S.GLASSTONE, K.J. LAIDLER et H. EYRING
The theory of rate processes
Ed. Mc Graw-Hill, 1941
- (L 24) - G. CHARLOT et B. TREMILLON
Les réactions chimiques dans les solvants
et les sels fondus
Ed. Gauthier-Villars, Paris, 1963
- (L 25) - R. PARSONS
Handbook of electrochemical constants
Ed. Butterworths, Londres, 1959
- (L 26) - O. Ya. SAMOILOV
Structure of aqueous electrolyte solutions and
the hydration of ions
Ed. Consultants Bureau, New York, 1965

- 1 - M. EIGEN
Disc. Faraday Soc., 1957, 24, 119
- 2 - G. NEMETHY et H.A. SCHERAGA
J. chem. Phys. 1962, 36, 3382
- 3 - O. Ya. SAMOILOV
Zhur. Fiz. Khim. 1946, 20, 12
- 4 - E. FORSLIND
Acta Polytechnica 1952, 115, 9
- 5 - W.F. CLAUSSEN
J. chem. Phys. 1951, 19, 259, 662, 1425
- 6 - L. PAULING et .R.E. MARSH
Proc. Nat. Acad. Sci. 1952, 38, 112
- 7 - H.S. FRANK et A.S. QUIST
J. chem. Phys. 1961, 34, 604
- 8 - H.S. FRANK et W.Y. WEN
Disc. Faraday Soc. 1957, 24, 133
- 9 - G. NEMETHY et H.A. SCHERAGA
J.chem. Phys. 1962, 36, 3401
- 10 - C. BROT
Ann. Phys. 1957, 13, 714
- 11 - W. DANNHAUSER et L.W. BAHE
J. chem. Phys. 1964, 40, 3058
- 12 - L.H. THOMAS
J. chem. Soc. 1963, p.1995
- 13 - A.J. PARKER
Quarterly Rev. 1962, 16, 163
- 14 - A.T. KISTER et D.C. WALDMAN
J. phys. Chem. 1958, 62, 245
- 15 - G.N. MALCOLM et J.S. ROWLINSON
Trans. Faraday Soc. 1957, 53, 921
- 16 - J. KENTTÄMAA et J.J. LINDBERG
Suomen Kemistil 1960, B 33, 98
- 17 - F. FRANKS et D.J.G. IVES
Quarterly Rev. 1966, 20, 1

- 18 - G.L. BERTRAND, F.J. MILLERO, C.H. WU et L.G. HEPLER
J. phys. Chem. 1966, 70, 699
- 19 - H.S. FRANK et M.J. EVANS
J. chem. Phys. 1945, 13, 507
- 20 - V.S. GRIFFITHS
J. Chem. Soc. 1952, p.1326
- 21 - J.M.G. COWIE et P.M. TOPOROWSKI
Canad. J. Chem. 1961, 39, 2240
- 22 - H. SCHOTT
J. Chem. Engng. data, 1961, 6, 19
- 23 - F. FRANKS et H.H. JOHNSON
Trans. Faraday Soc. 1962, 58, 656
- 24 - K. NAKANISHI
J. chem. Soc. Japan, 1960, 33, 793
- 25 - F. FRANKS
Ann. New York Acad. Sci. 1965, 125, 277
- 26 - F. FRANKS et B. WATSON
Trans. Faraday Soc. 1967, 63, 329
- 27 - G. WADA et S. UMEDA
Bull. chem. Soc. Japan 1962, 35, 646, 1797
- 28 - W.Y. WEN et S. SAITO
J. phys. Chem. 1964, 68, 2639
- 29 - J.E. DESNOYERS et M. AREL
Canad. J. Chem. 1967, 45, 359
- 30 - G.G. HAMMES et W. KNOCHE
J. chem. Phys. 1966, 45, 4041
- 31 - O. Ya. SAMOILOV
Disc. Faraday Soc. 1957, 24, 141
- 32 - O.Ya. SAMOILOV
Zhur. Fiz. Khim. 1955, 29, 1582
- 33 - E.R. NIGHTINGALE Jr
J. phys. Chem., 1959, 63, 1381
- 34 - M. KAMINSKY
Disc. Faraday Soc. 1957, 24, 171

- 35 - R.M. FUOSS
Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 1959, 45, 807
- 36 - R.H. BOYD
J. chem. Phys. 1961, 35, 1281
- 37 - R. ZWANZIG
J. chem. Phys. 1963, 38, 1603
- 38 - G. ATKINSON et Y. MORI
J. phys. Chem. 1967, 71, 3523
- 39 - R.L. KAY et D.F. EVANS
J. phys. Chem. 1966, 70, 2325
- 40 - R.A. HORNE, R.A. COURANT et D.S. JOHNSON
Electrochimica Acta, 1966, 11, 987
- 41 - H.O. SPIVEY et T. SHEDLOVSKY
J. phys. Chem. 1967, 71, 2165
- 42 - B.E. CONWAY, J.O'M. BOCKRIS et H.LINTON
J. chem. Phys. 1956, 24, 834
- 43 - R.A. HORNE
J. electrochem. Soc. 1965, 112, 857
- 44 - E. WICKE, M. EIGEN et Th. ACKERMANN
Z. physik. Chem. N.F., 1954, 1, 340
- 45 - Th. ACKERMANN
Disc. Faraday Soc., 1957, 24, 180
- 46 - E. DARMOIS
J. Phys. Rad. 1950, 11, 577
- 47 - G. PERRAULT
C.R. Acad. Sci. 1961, 252, 3779
- 48 - G. PERRAULT
C.R. Acad. Sci. 1963, 256, 4203
- 49 - G. PERRAULT
C.R. Acad. Sci. 1963, 256, 4655
- 50 - N.E. KHOMUTOV
Russian J. phys. Chem. 1960, 34, 177
- 51 - R.A. HORNE et R.A. COURANT
J. phys. Chem. 1965, 69, 2224

- 52 - R.A. HORNE, B.R. MYERS et G.R. FRYSSINGER
J. chem. Phys. 1963, 39, 2666
- 53 - G.J. HILLS, P.J. OVENDEN et D.R. WHITEHOUSE
Disc. Faraday Soc. 1965, 39, 207
- 54 - T. SHEDLOVSKY et R.L. KAY
J. phys. Chem. 1956, 60, 151
- 55 - N.G. FOSTER et E.S. AMIS
Z. physik. Chem. N.F., 1955, 3, 365
- 56 - G. KORTÜM et H. WILSKI
Z. physik. Chem. N.F., 1954, 2, 256
- 57 - A.R. TOURKY et S.Z. MIKHAÏL
Egyptian J. Chem., 1958, 1, 13
- 58 - J.W. NORMAN et A.B. GARRETT
J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 110
- 59 - B.B. OWEN et G.W. WATERS
J. amer. chem. Soc., 1938, 60, 2371
- 60 - J.E. LIND Jr et R.M. FUOSS
J. phys. Chem., 1961, 65, 999
- 61 - J. DALY et C.G. SMITH
J. chem. Soc., 1953, p.2779
- 62 - I.M. KOLTHOFF, J.J. LINGANE et W.D. LARSON
J. amer. chem. Soc., 1938, 60, 2512
- 63 - J.O. HALFORD
J. amer. chem. Soc., 1931, 53, 2939
- 64 - N. BJERRUM et E. LARSSON
Z. physik. Chem., 1927, 127, 358
- 65 - B. GUTBEZAHLE et E. GRUNWALD
J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 565
- 66 - R.A. PIEROTTI
J. phys. Chem., 1963, 67, 1840
- 67 - D. FEAKINS et P. WATSON
J. chem. Soc., 1963, p.4734
- 68 - C.L. de LIGNY et M. ALFENAAR
Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1965, 84, 81

- 69 - D. FEAHNS et C.M. FRENCH
J. chem. Soc., 1956, p.3168
- 70 - R.M. NOYES
J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 513
- 71 - I.M. KOLTHOFF et J.F. COETZEE
J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 6110
- 72 - H. STREHLOW et H.M. KOEPP
Z. Elektrochem., 1958, 62, 373
- 73 - A.D.E. PULLIN et J. Mc C. POLLOCK
Trans. Faraday Soc., 1958, 54, 11
- 74 - D. FEAHNS, K.G. LAWRENCE et R.P.T. TOMKINS
J. chem. Soc. (A), 1967, p.753
- 75 - R.G. PEARSON
J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 3533
- 76 - F.A. COTTON et R. FRANCIS
J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 2986
- 77 - D. MARTIN, A. WEISE et H.J. NICLAS
Angew. Chem., 1967, p.340
- 78 - R.G. BATES, M. PAABO et R.A. ROBINSON
J. phys. Chem., 1963, 67, 1833
- 79 - C.L. DE LIGNY, P.F.M. LUYCKX, M. REBACH, A.A. WIENECKE
Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1960, 79, 699
- 80 - J. JUILLARD et N. SIMONET
Bull. Soc. chim., 1968, p.1883
- 81 - R. REYNAUD
Bull. Soc. chim., 1967, p.4605
- 82 - R. REYNAUD
Bull. Soc. chim., 1968, p.2279
- 83 - R. GABORIAUD
Ann. Chim., 1967, 2, 201
- 84 - J. JUILLARD
Bull. Soc. chim., 1966, p.1727
- 85 - E. GRUNWALD et B.J. BERKOWITZ
J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 4939

- 86 - O.M. KONOVALOV
Russ. J. phys. Chem., 1965, 39, 364
- 87 - C. JAMBON et J.C. MERLIN
Bull. Soc. chim., 1967 (bimensuel n° 9 b), p.12
- 88 - J. KENTTÄMAA et J.J. LINDBERG
Suonem Kemistil. 1960, B 33, 32
- 89 - P.M. Mac DOUGALL et L.E. TOPOL
J. phys. Chem., 1952, 56, 1090

- (M 1) - J.P. MOREL, Ph. SEGUELA et J.C. PARIAUD
C.R. Acad. Sci., 1961, 253, 1326
- (M 2) - J.P. MOREL et J.C. PARIAUD
C.R. Acad. Sci., 1961, 253, 1442
- (M 3) - J.P. MOREL
Bull. Soc. chim., 1965, p.3231
- (M 4) - J.P. MOREL
Bull. Soc. chim., 1966, p.2112 (Lettre à la rédaction)
- (M 5) - J.P. MOREL
Bull. Soc. chim., 1967, p.1405
- (M 6) - J.P. MOREL
Bull. Soc. chim., 1968, p.896
- (M 7) - J. AURIACOMBE et J.P. MOREL
C.R. Acad. Sci. 1968, 267, 377

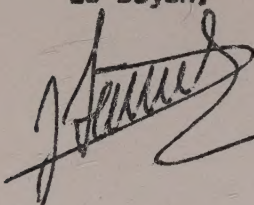
Série : E

N° : 109

VU ET PERMIS D'IMPRIMER
(Décret n° 67-750 du 29 Août 1967)

Clermont-Fd, le 9 Juin 1969

Le Doyen,



J. SAUREL



